

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN  
TE AMSTERDAM

PROCEEDINGS

34 II  
VOLUME XXXIV

No. 6

President: J. VAN DER HOEVE.

Secretary: B. BROUWER

---

CONTENTS

- C. WINKLER: "The double projection-system of the human corpus striatum", p. 745.  
(With one plate).
- A. A. HYMANS VAN DEN BERGH: "On Elliptic Red Blood-Corpuscles (Ovalocytosis)",  
p. 749. (With one plate).
- A. PANNEKOEK: "The Influence of Collisions on the Formation of the Fraunhofer Lines",  
p. 755. (With one plate).
- L. S. ORNSTEIN, H. BRINKMAN and D. VERMEULEN: "Temperatures in alternating current  
arcs", p. 764. (With one plate).
- J. G. VAN DER CORPUT and J. POPKEN: "Ueber den kleinsten Wert einiger quadrati-  
scher Formen, II", p. 767.
- F. M. JAEGER and J. E. ZANSTRA: "The crystalstructure of nitrogen-tetrasulphide and  
tetra-hydro-nitrogen-tetrasulphide", p. 782.
- F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM: "The Exact Measurement of the Specific Heats of  
Iridium and Ruthenium between 0° and 1600° C. and a Comparison of the Calori-  
metrical Results obtained with the Elements of the Eighth Group of the Periodical  
System", p. 808.
- F. A. H. SCHREINEMAKERS: "Osmosis in systems in which also liquids with constant  
composition, V", p. 823.
- A. DE KLEYN und C. VERSTEEGH: "Labyrinthreflexe nach Abschleuderung der Otolithen-  
membranen bei Meerschweinchen", p. 831.
- J. LE HEUX and A. DE KLEYN: "Disturbances of the movements of the alimentary canal  
after unilateral labyrinth-extirpation in cats", p. 836.
- O. TRAPEZNIKOWA: "Untersuchung über den Einfluss von Druck und Zug auf den spezi-  
fischen Widerstand von Wismut Einkristallen" (Communicated by Prof. W. J. DE  
HAAS), p. 840.

- H. CASIMIR: "Ueber die Konstruktion einer zu den irreduzibelen Darstellungen halbeinfacher kontinuierlicher Gruppen gehörigen Differentialgleichung". (Communicated by Prof. P. EHRENFEST), p. 844.
- B. G. VAN DER HEGGE ZIJNEN: "Measurements on the distribution of the velocity, the shearing stress and the characteristic length in the boundary layer along a series of bars (Grating)". (Communicated by Prof. J. M. BURGERS), p. 847.
- A. SMITS und Frl. J. M. A. KRUGER: "Untersuchungen zur Realisierung eines Zerfalls des Blei-Atoms". (Communicated by Prof. P. ZEEMAN), p. 866.
- H. G. VAN DER WEY: "Die quantitative Arbeitsmethode mit Wuchsstoff". (Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT), p. 875.
- G. A. VAN KLINKENBERG: "Ueber die Trennung und die Wirkung der beiden Malzamy-lasen; ein Beitrag zur Kenntnis der Stärke und ihrer Beziehung zum Glycogen". (Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT), p. 893.
- L. ALGERA: "An automatic micro-compensation-calorimeter". (Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE), p. 906.
- ALI C. A. KOK: "Ueber den Einfluss der Plasmarotation auf den Stofftransport". (Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE), p. 918.
- Errata, p. 930.

**Anatomy.** — *The double projection-system of the human corpus striatum.*  
By C. WINKLER.

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

Prominent investigators of a past generation as VON GUDDEN, FLECHSIG, WERNICKE, independant of each other, considered the striatum as a specific organ, without connections with the cortex cerebri, with a function "sui generis".

VON GUDDEN founded this conclusion on the fact, that extirpation of the cortex cerebri in rabbits caused no alteration of the striatum.

FLECHSIG derived at the same conclusion from his myelogenetic studies and WERNICKE from the anatomical aspects of the striatum in the human brain.

The scrupulous experiments of KINNIER WILSON on apes seemed to confirm this opinion. No MARCHI-degeneration of cortical fibres was found after lesions in the nucleus caudatus, putamen or nucleus pallidus.

OSCAR and CÉCILE VOGT, in their book on the striatum, adopted the same conclusion. Moreover they separated a neo-striatum, i.e. the nucleus caudatus and the putamen from a palaio-striatum or the globus pallidus. Both nuclei of the neo-striatum have the same, small-cellular structure with a few large cells between the small ones. The palaio-striatum is an efferent nucleus with large cells.

The distinction between a neo-striatum and a palaio-striatum was the fruit of comparative anatomy. This distinction, first prepared by EDINGER, afterwards founded by ARIËNS KAPPERS, was chiefly supported by the comparison of the brains of reptiles and birds with those of mammalians.

RAMSAY HUNT's discovery, that the nucleus pallidus contained mostly large (efferent) cells, which are scarcely found in the parvo-cellular nucleus caudatus and putamen, again confirmed this distinction.

Nevertheless many investigators had their doubts that such a simple conception of the striatum could be true.

Their arguments were the following :

1. *Fibres connecting the cortex cerebri with the striatum were certainly present.*

- a. First of all VON MONAKOW defended the *existence of a projection-system* from the cortex cerebri to the nucleus pallidus. Though admitting, that neither nucleus caudatus nor putamen were altered after cortex-exstirpation, he found however, that the nucleus pallidus was affected. Local cortical lesions affected different sectors of this nucleus.

COENEN demonstrated the existence of such projection-fibres. Post-frontal lesions of the cortex cerebri in rabbits brought MARCHI-degeneration in fibres of the nucleus pallidus, a fact, not in contradiction with KINNIER WILSON's experiments.



*b. The existence of fibres with the character of an association-system, mostly from the frontal cortex, must also be admitted.*

MINKOWSKI as well as KODAMA had defended them and again COENEN demonstrated them in rabbits, after frontal cortical operations.

In these cases MARCHI-degenerated fibres, following the *stratum subcallosum*, were seen taking their course into the nucleus caudatus.

*2. The nucleus caudatus and the putamen have not at all the same cellular structure.*

Dr. GUREWITSCH, comparing the cellstructure of the frontal end of the nucleus caudatus and putamen in mammalia and in men, was able to distinguish four separate cell-layers in the caput nuclei caudati and three in the putamen. Differences in form, size and arrangement of the large cells (effectors), as well as in the arrangement of the small cells (receptors), made it obvious, that those cell-layers had to be compared to different cell-territoria, which were found in the cortex cerebri. They differ from each other as much as two cell-fields in the cortex cerebri.

My own researches touch those of Dr. GUREWITSCH and add a new fact to the structural aspect of the striatum.

*3. The frontal and the occipital part of the striatum have each a separate projection-system towards the nervous system caudally from it.*

In 1930 I demonstrated in Paris, how in the fifth foetal month the occipital part of the human striatum is ready to begin with its myelinisation. At that time the frontal part of the striatum, the caput nuclei caudati and the frontal enlargement of the putamen, is not yet differentiated and is covered by its matrix, a large ependymal cell-layer.

KODAMA has shown, that the first myelinisation occurs at the end of the fifth foetal month in the fibres of EDINGER's "Kamsystem" towards the nucleus subthalamicus, whereas the myelinisation in the pedunculus inferior thalami begins in the 8<sup>th</sup> or 9<sup>th</sup> foetal month.

And it is easy to demonstrate in the brain of a child of 4 months, that "Kamsystem" and pedunculus inferior thalami are independent and strictly separated systems.

I will show you 5 sections following each other in occipito-frontal direction through such a brain.

In fig. 1 (N<sup>o</sup>. 355 of the series) is seen a drawing of a section through the middle of the nucleus subthalamicus, occipital of the corpus mammillare. The strong myelinised fibres of "EDINGER's Kamsystem" are crossing the amyelinised medial part of the pes pedunculi.

These fibres run through the stria medullaris limitans and the ansa lenticularis from the nucleus pallidus and proceed towards the field  $h_2$  of FOREL. It seems as if those fibres are forming the teeth of a toothbrush, the handle of which is formed by the field  $h_2$ . Hence the name "Kamsystem", as the system has a resemblance to a comb.

Fig. 2 (N<sup>o</sup>. 388 of the series), represents a drawing of a section through



the occipital end of the corpus mammillare. The strongly medullated fibres are seen in the same way, crossing the capsula interna without marrow and ending in the field  $h_2$  of FOREL.

Fig. 3 (N<sup>o</sup>. 418 of the series), a drawing through the frontal end of the corpus mammillare, gives another aspect. The "Kamsystem" has nearly disappeared and the field  $h_2$  is seen here ending in a ventral point.

At the same time a new system begins. Between the ansa lenticularis and the lamina medullaris limitans passes a new fibre-system, laying here more ventrally from the "Kam-system".

Fig. 4 (N<sup>o</sup>. 443 of the series) gives a drawing of a section frontally from the corpus mammillare. No more of the "Kam-system" is here to be seen. New fibres appear, surrounding the capsula interna, the "ansa peduncularis". They originate from the nucleus pallidus and the formatio innominata and pass into the pedunculus inferior thalami. They are medullated but not so intensely as those of the "Kam-system". They proceed towards the epithalamus as is seen in fig. 5.

This section (No. 469 of the series) passes through ansa peduncularis and pedunculus inferior thalami, here seen in their full development. In this way two separate projection-systems are found.

From the frontal end of the striatum the ansa peduncularis originates and proceeds through the pedunculus thalami inferior towards the epithalamus.

From its occipital end comes the ansa lenticularis and the lamina medullaris limitans building up the „Kam-system“, with a much more complex constitution of fibres.

But the two systems are independent of each other. They begin to obtain marrow at different times. The „Kam-system“ in the fifth, the pedunculus inferior thalami in the eighth month of foetal life.

The pedunculus thalami inferior only contains connections between striatum and epithalamus.

The "Kam-system" contains not only connections between striatum and the middle part of the thalamus, but as well between striatum and nucleus LUYS, substantia nigra, red nucleus, formatio reticularis lateralis pontis, medullae oblongatae et spinalis and nucleus olivaris inferior.

#### LETTERS IN THE DRAWINGS.

*ansa, ansa lent.* = ansa lenticularis.  
*ans. ped.* = ansa peduncularis.  
*c. ant.* = commissura anterior.  
*c. f. d.* = columna fornicis descendens.  
*c. int.* = capsula interna.  
*c. mam.* = corpus mammillare.  
*hab.* = habenula.  
*h<sub>1</sub> and h<sub>2</sub>* = the fields  $h_1$  and  $h_2$  of FOREL.  
*ka.* = Kamsystem.  
*l. me. li.* = lamina medullaris limitans.

*n. bas.* = nucleus basalis.  
*n. caud.* = nucleus caudatus.  
*n. ant. th., n. lat. th., n. ret. th.* = nucleus anterior, lateralis, reticularis thalami.  
*n. s. th.* = nucleus subthalamicus (LUYS).  
*p. inf. th.* = pedunculus inferior thalami.  
*s. ni.* = substantia nigra  
*tr. opt.* = tractus opticus.  
*V. d'Az.* = fasciculus Vicq d'Azyr.  
*z. inc.* = zona incerta.

## DRAWINGS.

5 Sections through the striatum of a child of four months.

- Fig. 1. A section through the middle of the nucleus LUYS.  
 Fig. 2. A section through the occipital end of the corpus mammillare.  
 Fig. 3. A section through the frontal end of the corpus mammillare.  
 Fig. 4. A section frontally of the corpus mammillare.  
 Fig. 5. A section through the chiasma opticum.

## LITTERATURE.

- B. VON GUDDEN. Gesammelte Abhandlungen. 1889.  
 C. WERNICKE. Lehrbuch der Gehirnkrankheiten. 1881—1883. Bd. 1, § 4 und 5, S. 25—44.  
 P. FLECHSIG. Leitungsbahnen im Gehirn und Rückenmark. Leipzig, 1876. Engelmann.  
 ———— Anatomie des menschlichen Gehirns und Rückenmarkes auf myelogenetischer Grundlage. Bd. 1. Leipzig, 1920. G. Thieme.  
 S. A. KINNIER WILSON. An experimental research into the anatomy and physiology of the corpus striatum. *Brain*, 1913—14. Bd. XXXVI, p. 427—492.  
 C. VOGT. Quelques considérations générales à propos du syndrome du corps strié. *Journal f. Psychologie u. Neur.*, 1912. Erg. H. Bd. 18.  
 C. u. O. VOGT. Zur Lehre der Erkrankungen des striären Systems. *Id. Erg. H.* 3, Bd. XXV, 1920.  
 L. EDINGER. On the importance of the corpus striatum and the basal fore-brain bundle etc. *Journ. of nerv. a. ment. disease*, 1887, Vol. XIV, p. 674.  
 ———— Vorlesungen. 8e dr. etc. 1911.  
 C. U. ARIËNS KAPPERS und W. F. THEUNISSEN. Die Phylogense des Rhinencephalon, des Corpus striatum und der Vorderhirncommissuren. *Folia Neurobiologica* Bd. 1, 1908, S. 173.  
 C. U. ARIËNS KAPPERS. Weitere Mitteilungen über die Phylogense des Corpus striatum und des Thalamus. *Anat. Anzeiger*, 1908, Bd. XXXIII, No. 13 u. 14, S. 321.  
 ———— Die vergleichende Anatomie des Nervensystems. Haarlem 1920/21.  
 J. RAMSAY HUNT. The efferent pallidal system of the corpus striatum etc. 43th Annual meeting of the American Neurological Association, 21 Mai 1917. *Journ. of nerv. a. ment. disease*, 1917. Vol. 46, N<sup>o</sup>. 9, p. 211.  
 C. VON MONAKOW. Der rothe Kern, die Haube und die Regio hypothalamica..... Wiesbaden, 1910.  
 ———— Sur les connexions du corps strié et du noyau lenticulaire avec les autres parties du cerveau. *l'Encéphale*. 1925. N<sup>o</sup>. 6, p. 359.  
 M. MINKOWSKI. Etude sur les connexions anatomiques des circonvolutions rolandiques, pariétales et frontales. *Schweizer Archiv*. 1923, Vol. XII, S. 71, S. 227. *Schweizer Archiv*. 1924, Vol. XIV, S. 255. Vol. XV, S. 97.  
 S. KODAMA. Ueber die sogenannten Basalganglien.  
     *Schweizer Archiv*. 1925. Bd. 18, H. 2, S. 79.  
     *Schweizer Archiv*. 1926. Bd. 19, H. 1, S. 152.  
     *Schweizer Archiv*. 1927. Bd. 20, H. 2, S. 209.  
     *Schweizer Archiv*. 1929. Bd. 23, H. 1, S. 38; H. 2, S. 179.  
 L. COENEN. The connection of the cortex with the neo-striatum and palaeostriatum in rabbits. *K. Akad. v. Wetenschappen* 1927. *Proceedings* Vol. XXX. N<sup>o</sup>. 7, p. 811.  
 M. GUREWITSCH. Cytoarchitectonische Gliederung des Neostriatum der Säugethiere. *Zeitschr. f. Anatomie u. Entwicklungsgesch.* 1930. Bd. 93, H. 6, S. 723.  
 C. WINKLER. Sur L'évolution du corps strié. *Revue Neurologique* 1930. T. 1, N<sup>o</sup>. 6, p. 849.





Fig. 1.

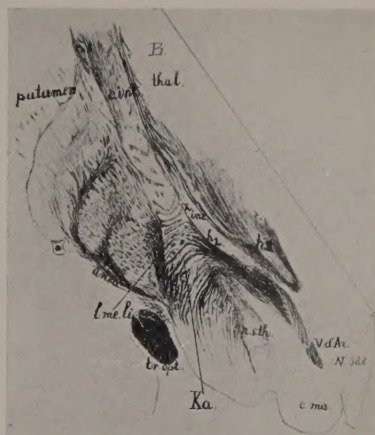


Fig. 2.

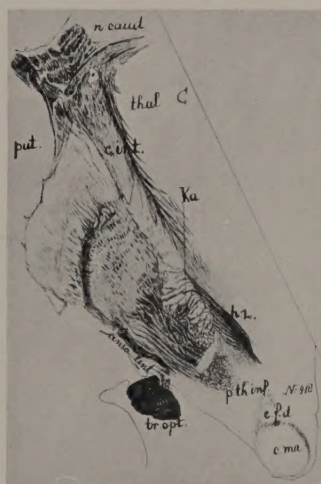


Fig. 3.



Fig. 4.

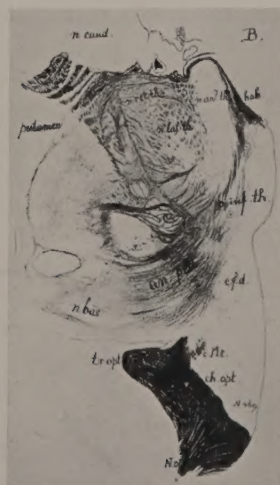


Fig. 5.





**Anatomy.** — *On Elliptic Red Blood-Corpuscles (Ovalocytosis).* By  
A. A. HYMANS VAN DEN BERGH.

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

Some years ago one of my collaborators, when counting red blood-corpuscles, was struck by the presence of a great number of elliptically shaped erythrocytes. This blood came from a girl of about 20 years, daughter of a doctor, and engaged to be married to a doctor. She complained of no serious symptoms: a slightly higher temperature attended with some feeling of fatigue and languor. Notwithstanding a repeated and close examination, attempts to find deviations of the organs that could account for these complaints, proved ineffectual. That these symptoms were at least not owing to a serious cause, was proved by her further life. Shortly after the above-mentioned examination, she married, and she is now the mother of two perfectly healthy children. I cannot communicate anything about her temperature in the years after the examination; there was no reason to take it, since there were no complaints whatsoever.

When I saw these elliptic blood-corpuscles in 1927, I did not remember having observed them ever before, except with patients with pernicious anaemia. In them, indeed, besides various other anomalous forms, elliptic corpuscles are also now and then found. There was, however, not the least indication that the girl suffered from a disease of the blood, and there was no question at all of pernicious anaemia. Of course, this surprising picture, which I did not remember having met with actually or in the literature, induced me to repeat and vary the examination of this blood many times. We always obtained the same picture: a considerable percentage of the red blood-corpuscles presented an elliptic form. The same result was obtained when the blood, received in different liquids, as solutions of sublimate, sodium citrate or a physiological common salt solution, was studied as "suspended drop", both immediately after the preparation had been made, and for some time regularly every hour. In all these preparations a great many of the red cells showed the elliptic form. For a series of hours the picture did not change, till at last shrivelling set in. Also in the films, which were fixed and stained in the usual way, there were a great number of ellipses; here, however, the percentage in the different preparations differed considerably. It is remarkable that there were relatively fewer ellipses to be seen in the preparations made by spreading the blood on object glasses than in the suspensions in the different liquids. On the other

hand cover glass preparations contained as many as the suspension preparations.

It is excluded that the elliptic form should be due to the spreading. In the first place the fact that the ellipses in the preparation lay with their axes in various directions, hence not exclusively in the direction in which the blood had been spread out, pleads against it. Further in this way it could not be accounted for that the ellipses were also to be seen in suspension preparations. It is self-evident that by way of control, we have repeatedly made blood preparations of other sick people and of healthy people in the same way, in which no ellipses were met with.

We have asked ourselves if the elliptic form of the red corpuscles of this girl was owing to particular properties of her blood plasma, or if it was an inherent property of the red cells themselves. After it had appeared that the girl's blood belonged to group *AB*, washed red blood-corpuscles of a healthy man, whose blood belonged to the same group, were added to her serum. On the other hand her washed red blood-corpuscles were added to the serum of the same man. It appeared: 1. that haemolysis followed in neither of the experiments; 2. that the red blood-corpuscles of the girl retained their elliptic form in the serum of the healthy man; 3. that the red blood-corpuscles of the healthy man kept their normal round form in the girl's serum.

We conclude from this that the elliptic form of the red blood corpuscles of the girl is inherent in these cells, and not caused by particular properties of her blood serum.

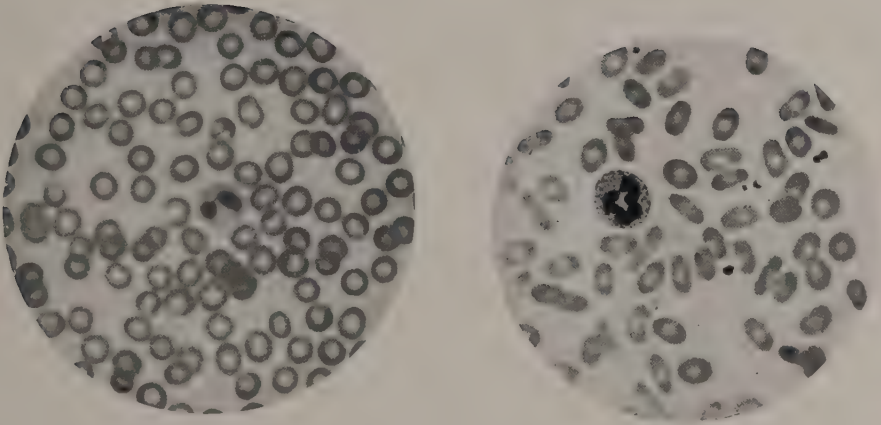
In the course of some years we had an opportunity to examine some of the girl's relatives. No elliptic forms were found in her mother's blood. Her father's blood, on the other hand, and that of her two sisters — all of them perfectly healthy people — showed numerous ellipses. The blood of her only brother could not be examined. That of a sister of her father's contained many oval cells. Her two children have only round cells in their blood.

As I said before, at the time of our first observation the presence of elliptic red blood cells in men, except in the case of pernicious anaemia, was entirely unknown to us. In the hand- and textbooks that I read up, nothing was said about it; nor did I find at first anything about it in the current literature that I consulted. I remembered, however, (it was in 1927) to have read about a blood-disease, described exclusively in America, under the name of "Sickle cell anaemia". This is a disease, at least in its pronounced forms, which generally results in serious anaemia accompanied by icterus. The blood serum contains abnormally great quantities of bilirubin, the urine urobilin. In the stained blood-films normo- and megaloblasts are found, besides reticulocytes.

This disease resembles on one side pernicious anaemia, on the other side haemolytic icterus; but the globular resistance is normal, and the number of thrombocytes is high. The spleen is often small and atrophic.



A. A. HIJMANS VAN DEN BERGH: ON ELLIPTIC RED BLOOD-  
CORPUSCLES (OVALOCYTOSIS).







Often periods of aggravation occur, accompanied with fever and pains in joints and muscles. In the fresh blood preparation peculiar sickle-shaped red blood corpuscles are found. If the blood corpuscles are preserved for some time in their own serum, the number of the sickles increases. These, however, do not at all resemble the elliptic red blood-cells observed by me. In contrast to the sickles, the ellipses did not increase in the blood of my patient when it was preserved. The sickle cell-anaemia has until now only been observed in America in negroes, and in the pronounced cases they led to the clinical picture described just now, though among the relatives of patients with sickle cell-anaemia there also have been observed persons with sickled cells without anaemia. The differences between the phenomena of sickle cell anaemia and the peculiar elliptic corpuscles observed by me were so great that the occurrence of elliptic red blood corpuscles must be considered as quite different from sickle cell anaemia. In one of the papers on this latter disease I learned from a foot-note, that our observation of the ellipse-shaped red blood-corpuscles in for the rest healthy people, was not the first. As early as 1914 E. WARNER BISHOP described a man in whose blood numerous elliptic red blood-corpuscles occurred. Also the blood of his sister presented the same peculiarity. WARNER BISHOP cites a still earlier case of Dr. MELVIN DRESBACH in 1904. This was probably the first observation. AUSTIN FLINT, to whom the preparations had been shown, had thought them the expression of a disease of the blood. But EHRLICH, to whom preparations had also been sent, considered it as a congenital abnormality.

Those early authors had already established that the elliptic shape was inherent to the cells themselves, and not dependent on the chemical properties of the serum.

When I communicated the above-sketched observation, first orally in the „Nederlandsche Ziektekundige Vereeniging“, then in the „Archiv für Verdauungskrankheiten“ Bd. XLIII (1928), no other cases of elliptic red blood-corpuscles were known to me. I was, therefore, justified in considering them as a very great exception.

Shortly after there appeared a communication by H. BERNHARDT (Berlin), who without having apparently known my publication, described a similar case under the name of ovalocytosis. Besides the American communications mentioned before, this author has found another case of HUCK and BIGALOW in the literature, which had escaped my notice.

Again a few months later I observed a new case myself in a man who showed symptoms of haemolytic icterus. After extirpation of the spleen the jaundice considerably diminished, but the man retained his elliptic red bloodcorpuscles.

After 1928 several new cases have been detected. To some of my Dutch colleagues I owe the knowledge of three more families with ovalocytes. Further Dr. TERRY in America found three cases in 1929 (written communication). Other cases were described by H. GÜNTHER, LAWRENCE, and

WARREN C. HUNTER and ADAMS<sup>1)</sup>). The publication by these last writers roused my interest in a particular degree, not only on account of the importance of their observation of this abnormality in three generations of the same family, but especially because they descended from a Dutch emigrant. Dr. HUNTER was so kind as to inform me of the name of the family, and also of the name of the Dutch village where the ancestors of the agriculturist that had emigrated to America, had lived. This induced me to request one of my co-operators, Dr. REHORST, to make inquiries in this village whether perhaps descendants of this family were still to be found there, and if there were persons among them with ellipses. Before discussing this investigation, I will first mention another case, seen by Dr. PELGER at Amsterdam, of which I am not acquainted with further particulars.

Another observation concerns a healthy woman, 34-years old. The blood showed no abnormality except the elliptic shape of a great many of the blood-corpuscles. The number of reticulocytes was 5 %. Just as in my first case the red cells of this woman retained the elliptic form in the serum of a normal person, the red blood-corpuscles of this latter retaining their normal round form in her serum. The osmotic resistance of the red blood-cells had slightly decreased, (0.5 % and 0.42 %), and her blood belonged to group AB<sub>0</sub>.

I will now return to the inquiry instituted with regard to the Dutch members of the family, one of which had emigrated to America many years ago. The inquiry was made much more difficult, by the fact that this very numerous family was scattered all over the country, and by this that several members would not consent to have their blood examined.

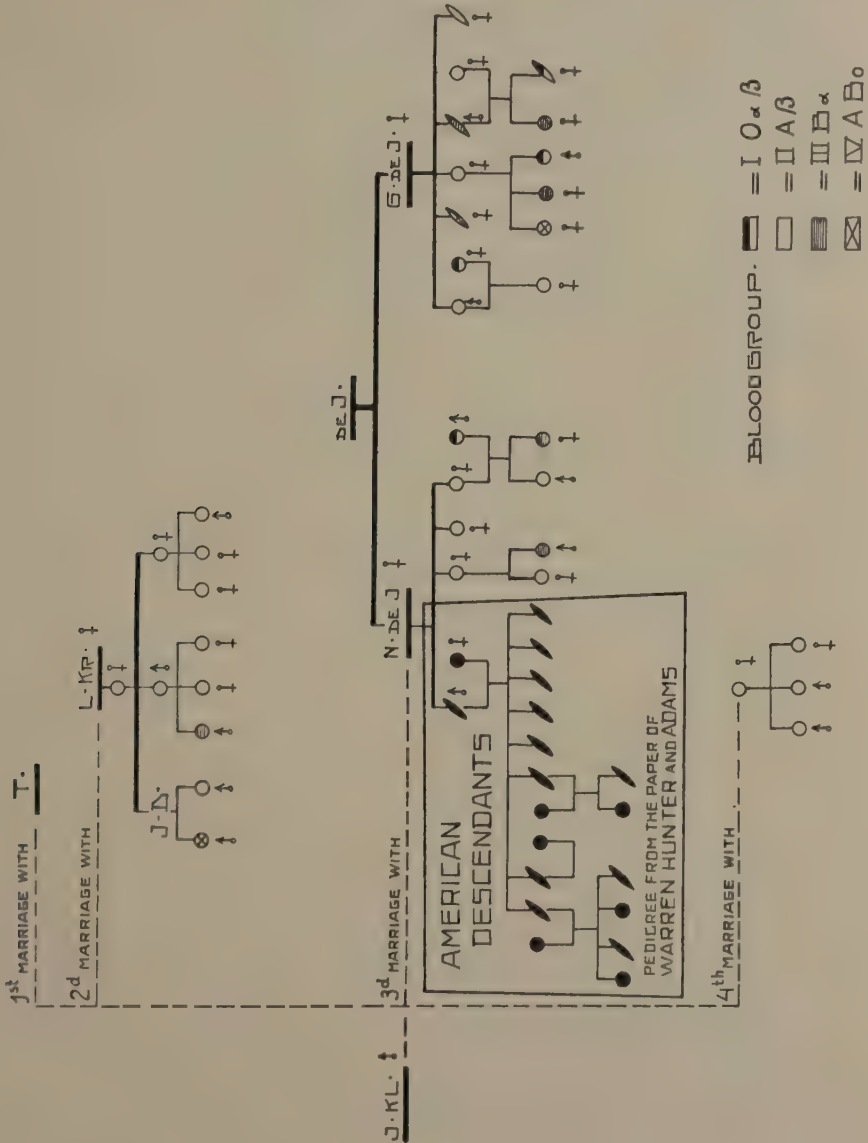
The result of Dr. REHORST's very laborious inquiry is laid down in the adjoined pedigree. The persons surrounded by a line are the descendants living in America, who were examined by WARREN HUNTER and ADAMS. The others live or lived here in Holland. On the whole only those persons have been inserted in this pedigree who were examined by Dr. REHORST. For the sake of lucidity some persons have, however, been included who could not yet be examined. In the legends added to the pedigree it is mentioned by what symbol they are indicated.

It appears from WARREN BISHOP's inquiry that the man that emigrated to America, had passed on the abnormality that he possessed to a great number of his descendants. In the village of X people remembered that this man was the son of somebody who had been married 4 times. From the first marriage no descendants survived. As appears from the pedigree none of the children from the second marriage and from the fourth marriage, nor the grand children and great-grand children springing from either of these marriages, showed oval blood-corpuscles. This rendered it probable that the elliptic corpuscles which had been found in his American

---

<sup>1)</sup> Arch. Intern. Medic. 1931.

son, and which had been passed on by the latter to his posterity, were not derived from him, but more probably from his third wife, and the researches had, therefore, to be pursued in the direction of the latter's relatives. This wife, who was dead at the time of the inquiry, appeared to be a daughter of a family of 7 children, of whom none was living at the time. So far it has not proved possible to examine the descendants from this family, with the exception of the posterity of one of the sisters.



who had already died herself. She had been married, and from this marriage sprang 8 children. Three of them could not be examined as yet. Of the 5 children who were examined, three had oval blood-corpuscles in their blood. To our great regret three members of the family who had oval corpuscles, refused to have their children examined, so that only the children of one descendant with, and of one without ellipses could be examined. As appears from the pedigree, the descendant with ellipses had two daughters, one of whom *had* ellipses, the other had no ellipses.

Though on account of the numerousness of the family, and also on account of the fact that they are scattered all over the country, partly also through the refusal of some to allow an examination, this investigation remained incomplete, it seemed of importance to record the results, the more so as in all the cases examined, also the blood group could be ascertained. Ovalocytosis appeared to occur in all four blood groups. What struck us most is that none of the sisters examined of the man who left for America, showed the elliptic form, nor any of their children, while this characteristic is so representative of the descendants of the American branch that all the children possess it, and also half of the grandchildren.

---



**Astrophysics.** — *The Influence of Collisions on the Formation of the Fraunhofer Lines.* By A. PANNEKOEK.

(Communicated at the meeting of Juni 27, 1931).

1. The formation of absorption lines in the stellar spectra depends on two processes in the stellar atmospheres which usually are designated by the terms of absorption and diffusion. If an atom out of the incident stream of radiation absorbs an energy quantum  $h\nu$ , is raised to a higher quantum state, and afterwards returns to its former state by emitting the same energy quantum  $h\nu$  as radiation, we speak of pure diffusion of radiation. For in this case the atom changes nothing in the character of the radiation, but only in its direction: it returns exactly the same frequency  $\nu$  and the same amount, but, in a large number of cases, diffuses it evenly in all directions. The case is different, however, when the excited atom in a hyperelastic collision gives its quantum energy to the colliding electron, increasing the translation energy of it and returning itself to its state of lower energy, without radiation. In the converse process a high speed electron, in an inelastic collision, gives part of its translation energy to the atom that is excited by it to a higher quantum state and afterwards, by falling back, emits radiation which it did not absorb before. The high velocities acquired by the electrons in the hyperelastic collisions as well as the low velocities produced in the converse case are, by the mutual collisions in the electron gas, smoothed into a Maxwellian velocity distribution. Now in thermodynamic equilibrium a Maxwellian distribution of the velocities is in equilibrium with the black body radiation of the same temperature. Hence the interchange of atomic quantum energy with translation energy (i.e. heat motion) by means of collisions has the same effect as if the atoms gave part of their energy to black particles where it is used to increase or maintain their temperature, and receive it back from these particles as blackbody radiation. This process, more specially called absorption, distributes the surplus energy of some special frequency, taken up by one kind of atoms, over all kinds of atoms in the atmosphere, and reduces special high intensities of  $\nu$  radiation to the rate prescribed by the Maxwell temperature.

There is still another source of black body absorption and emission, viz the absorption and emission of radiation in collisions, by interchange with translation energy, without intervention of the atomic quantum energy (free-free transitions). These processes are much more important than the first named in the production of the continuous spectrum; only in the darkest centres of the absorption lines the interchange of quantum energy with translation dominates.

In respect to these radiation and absorption phenomena the atmosphere behaves as if it consisted of atoms, absorbing and emitting the frequency  $\nu$  monochromatically, mixed with a dust of black particles which not only absorb and emit continuous radiation, but also take from and give to the atoms part of their energy of frequency  $\nu$ . To make the image fit the case still more exactly we must suppose the amount of this black dust, relative to the atoms, to increase with the density, or more exactly, with the electron pressure. The emission of the deeper layers of this dust (i.e. in reality the collisions of electrons with atoms in the denser part of the atmosphere) produces the continuous spectrum. The Fraunhofer line is formed, because the atoms diffuse the  $\nu$  radiation out of this light, which chiefly comes from below, and weaken it, whereas the black dust radiation tends to add to its intensity and so to lighten up the black centre of the line. From these general considerations we may infer that the larger the diffusion relative to the black body absorption, the smaller will be the residual intensity. This is confirmed by the mathematical treatment of this process.

The intensity produced for some wavelength in the realm of a Fraunhofer line depends on two coefficients, a coefficient of absorption  $k$  and a coefficient of diffusion  $s$ . If by  $d\xi = -\rho dh$  we denote the elementary layer, by  $I$  and  $I'$  the upward and the downward stream of radiation (all valid for this frequency  $\nu$ ), by  $y$  and  $z$  the quantities  $I + I'$  (total radiation intensity) and  $I - I'$  (net stream), and by  $E$  the black body radiation, the equations of the problem are

$$\frac{dy}{d\xi} = (k + s)z; \quad \frac{dz}{d\xi} = k(y - 2E)$$

If by  $k_0$  we denote the general absorption coefficient from free-free transitions and by  $s_0$  the monochromatic absorption coefficient (large in the centre of a line and imperceptible outside its borders), then  $k$  consists of  $k_0$  and that part of  $s_0$  which is taken away by collisions  $(s_0)_1$ , and  $s$  is the residual part of  $s_0$ . Hence  $k + s = k_0 + s_0$  and  $k = k_0 + (s_0)_1$ . The numerical solution of these equations is given elsewhere <sup>1)</sup>. Here we remark only that the darkness in some point of the line with given  $s_0$  ( $k_0$  supposed to be known and constant over small regions) depends on the division of  $s_0$  into its two parts, i.e. on the ratio of the part of the quantum energy of an excited atom taken away in collisions and the remaining part, radiated by spontaneous returns to the lower state. For this ratio only a very rough estimate could be made from effective diameters, collision chances, and average life times.

2. Now there appears to be a possibility to find this ratio in another way, because it determines the contours of a Fraunhofer line also in a quite different way.

<sup>1)</sup> Monthly Notices of the R. A. S. 91, 139 (1930).

The ratio of collisions to spontaneous returns is a determining factor in the variation of  $s_0$  with wavelength; and the contours of the Fraunhofer line depend mainly on this variation of  $s_0$  (maximum for  $\lambda = \lambda_0$ , the theoretical monochromatic wavelength, rapidly decreasing with increasing  $\lambda - \lambda_0 = \Delta\lambda$  and then small in the wings, for large  $\Delta\lambda$ ), in its relation to  $k_0$ . The central strong part of the function  $s_0$  has a certain width in consequence of the heat motion of the atoms, which by the Doppler principle causes a broadening distributed after a Gaussian curve. Outside this central Doppler part we have the resonance wings, where  $s_0$  is much smaller and varies as  $1/\Delta\lambda^2$ . This resonance phenomenon — the emission and absorption of wavelengths somewhat different from the true monochromatic wavelength — is an expression of the finiteness of each wave-train at the emission of an energy quantum  $h\nu$ . The constant determining the resonance part of  $s_0$  depends on the transition probability, which in the absence of collisions is given by Einstein's probability constant  $A$  and in denser gases is increased by the effect of collisions. In VOIGT's formula, from which we computed the function  $s_0$ , these two parts were expressed by the "damping constant"  $\nu'$  and the "free path constant"  $a$ ; the values adopted in our computations are based on the assumption that the collision effect  $a$  is negligible compared with the "proper width"  $\nu'$ , in modern theory the effect of spontaneous returns. For  $\nu'$  the value given by the classical formula

$$\nu' = \frac{8\pi^2 e^2}{3mc\lambda_0^2}$$

(used by MINKOWSKI, UNSÖLD a.o.) was used. In this way the expression for  $s_0$

$$s_0 = \frac{2V\pi e^2 N}{mcg} \left\{ \frac{V\pi\nu'}{2\mu^2} + \frac{\pi}{b} e^{-(\mu/b)^2} \right\}; \quad \left( \mu = 2\pi \frac{c}{\lambda^2} \Delta\lambda \right)$$

was found, where the second term denotes the Doppler part and the first term the resonance wings of the line.

If for  $\nu'$  the classical value is used, which only contains physical constants, and if the effect of collisions is imperceptible, then the function  $s_0$  and the contours of an absorption line may be computed accurately for different values of the concentration  $N$ . If, however, collisions have a perceptible influence, then to  $\nu'$  in the first term a value is added. The mathematical expression in this case, it is true, becomes somewhat more complicated, but in practice the difference is not so great that we should not be allowed to represent it simply by an increase of the constant  $\nu'$ . Then the wings of the lines become stronger relative to the centre. Thus the underlying suppositions may be tested by an empirical determination of the figure of the line contours.

Now there are few things so difficult to measure as the true contours of an absorption line; all kinds of instrumental and experimental imper-



fections tend to broaden the line and to bring spurious light into its dark centre. For this reason MINNAERT and his collaborators at the Helio-physical Institute at Utrecht measure the total strength of the absorption line, i.e. the total amount of energy of the continuous background which is lacking in the line, expressed by the aequivalent width in angström units. This quantity does not change by the instrumental and physical causes which alter the shape of the line contour, after it has been emitted. In the functional dependence of this aequivalent width on the concentration of the atoms producing the line, the peculiarities of the line contours and of the function  $s_0(\Delta\lambda)$  are reproduced. If the concentration is very low, only the central Doppler part appears, deepening at first proportionally to the concentration; then this deepening is retarded and hampered when the central intensity approaches to zero, and only a slight broadening takes place. If the concentration increases still more the resonance wings appear and broaden proportionally to the square root of the concentration. The aequivalent width in this last case, for strong lines, also increases with the square root; in the first case, for very faint lines, it increases with the concentration itself, and between these there is a transition region (with lines of medium strength), where the aequivalent width increases only little with the concentration. In this way the study of the dependence of the aequivalent width on the concentration may furnish the same information as the study of the contours would give. If  $\nu'$  by some cause is larger than the classical value, the wings are strengthened relative to the centre, the influence of the wings appears earlier, at a lower concentration, and the transition part of smallest variation is narrowed.

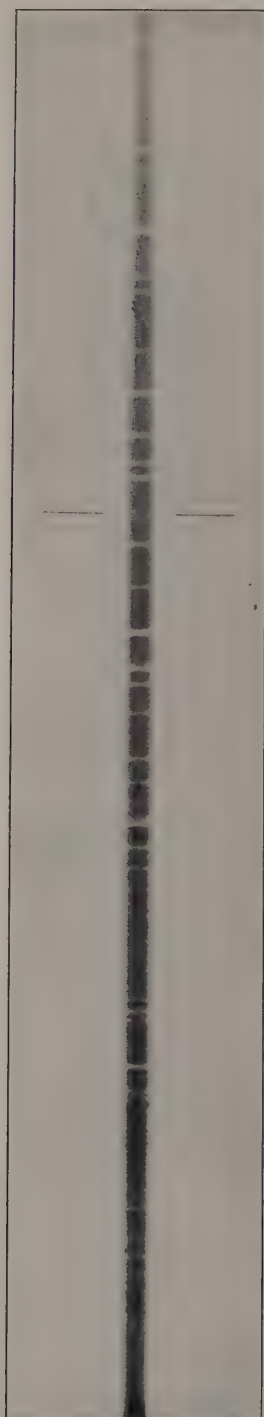
MINNAERT and SLOB have computed curves, giving the aequivalent width as a function of the concentration, for different suppositions on the relative value of the parameters  $\nu'$  and  $b$ <sup>1)</sup>. For large  $\nu'$  the transition part of the aequivalent width-curve is hardly visible, for small  $\nu'$  it develops into a broad wave, where the curve is nearly horizontal.

MINNAERT and MULDERs determined the shape of this curve from a number of Fraunhofer lines in the solar spectrum of which they had measured the intensity<sup>2)</sup>. It yielded a value of  $\nu'$  nearly 9 times larger than the classical value. This may be caused by collisions, but it is also possible that the real transition probabilities, determined by the Einstein constants  $A$ , surpass the classical value of  $\nu'$ . In a spectrum with many terms we could expect that the  $\nu'$  for a line emitted from the level  $a$  is determined by the mean life time of this level, i.e. by the sum total of all the spontaneous transition probabilities from this to lower levels  $\sum A_{a \rightarrow x}$ . WEISSKOPF and WIGNER have shown, however, that for a line produced by the transition from level  $a$  to level  $b$  the damping constant is the sum total of all the transition probabilities from level  $a$  and from level  $b$ , added

<sup>1)</sup> These Proceedings, April 1931 (Vol. 34, p. 547).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Astrophysik 2, p. 165 (1931).





-4464.47 Ti +
-4468.49 Ti +
-4472.93 Fe +
-4481.23 Mg +
-4491.41 Fe +
-4501.27 Ti +
-4508.29 Fe +
-4515.34 Fe +
-4520.24 Fe +
-4522.64 Fe +
-4534 Ti + Fe +
-4541.52 Fe +
-4549 Fe + Ti +
-4555.90 Fe +
-4558.66 Cr +
-4563.77 Ti +
-4571.98 Ti +
-4576.31 Fe +
-4583.84 Fe +
-4588.21 Cr +
-4592.06 Cr +
-4618.87 Cr +
-4629.33 Fe +
-4634.12 Cr +
-4656.98 Fe +
-4663.05 Al +
-4666.75 Fe +
-4670.40 Sc +

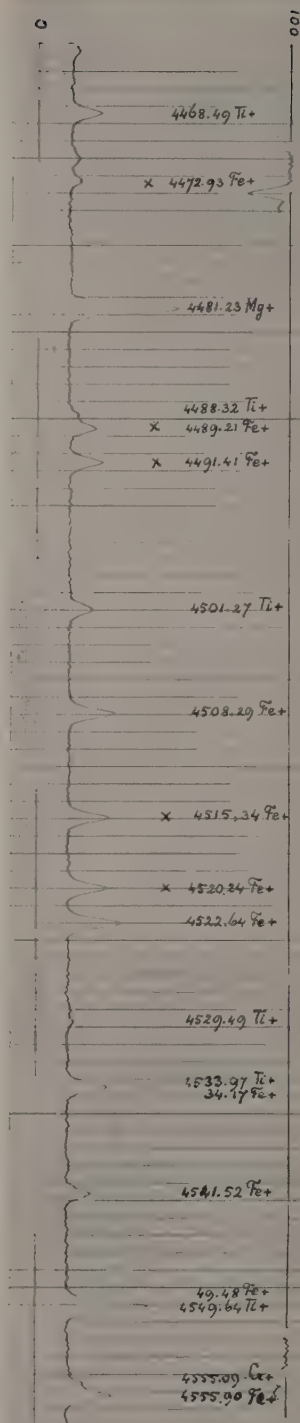


Fig. 1.

Fig. 2.

Spectrum of "Cygni, photographed with the Victoria telescope.  
Fig. 1. Part of the spectrum, enlarged 10 times; Fig. 2. Part of the tracing at  $\frac{1}{2}$  size  
(one division corresponds to 0.1 mm. in the spectrum).



together:  $\nu' = \Sigma A_{a \rightarrow x} + \Sigma A_{b \rightarrow y}$ <sup>1)</sup>). Now the quantities  $A$  can be computed only in a few simple cases (e.g. for hydrogen); in more complicated cases they are entirely unknown. MINNAERT and MULDER, in their paper, computed them for some multiplets by combining intensity measures and theoretical relations, and they found 4.5 times and 2.9 times the classical value. Thus it seems not quite impossible that the factor 9 may be simply produced by a large average value of  $\Sigma A_a + \Sigma A_b$ , without contribution of a collision effect. But as long as we are not able to deduce values of  $A$  in an independent way, it is not possible to derive a definite conclusion on the influence of collisions in the formation of Fraunhofer lines from measures of their intensity in the solar spectrum.

The matter becomes different, however, as soon as we make use of stellar spectra. In the atmosphere of a dwarf star, as our sun, the pressure is higher and so the effect of collisions is stronger than in the atmosphere of a giant star, where the pressure is lower. If there is a perceptible collision effect, it must appear in this way, that from the lines in the spectrum of a giant star the quantity  $\nu'$  is found to be smaller than from the solar spectrum.

3. Among the stellar spectra which, by the kindness of Director J. S. PLASKETT, I was able to photograph in 1929 with the 72 inch telescope of the Dominion Astrophysical Observatory at Victoria B. C., there are some of the supergiant  $\alpha$  *Cygni*. It is especially one negative No. 17780, taken on a fine grained Eastman Process plate (exposure 110<sup>m</sup>), where the contours of the different lines are shown beautifully. The quality of this plate may be judged from the enlargement of a part of it (Fig. 1) and from a part of the record curve made with our MOLL registering apparatus (Fig. 2).

We may expect the spectrum of this star, of class A2c, to give accurate results, because it is not rich in lines so that the lines, though they are rather broad, are well separated, with only few blends among them. Though the reductions to absolute intensities by means of the standard spectra impressed upon the plate are only provisional, the results as to the present problem probably will hardly change.

Besides the strong and broad hydrogen lines, the  $Mg +$  line 4481 and the  $Si +$  lines 4131 and 4128, we find in this spectrum a number of lines produced by the ionized atoms of titanium, iron and chromium, of which the multiplet relations have been investigated; a considerable number of other, mostly faint lines, have not yet been identified. For the lines of  $Fe+$ ,  $Ti+$ ,  $Cr+$  the apparent contour curves have been measured and by integration the aequivalent width was derived. A list of the lines which were used in the present investigation, and their total intensities measured is given in Table 1.

<sup>1)</sup> Zs. f. Physik 63, 54 (1930); Cf. also MINNAERT and MULDER, Zs. f. Astrophysik 2, 174; UNSÖLD ib. p. 199.

TABLE 1. Aequivalent width of lines in the spectrum of  $\alpha$  Cygni.

	$\lambda$	$j$	$w$	$EW$		$\lambda$	$j$	$w$	$EW$
Ionized Titanium					Ionized Iron				
$^2D-^2F$	4450.49	3-3	1	.097	$^4P-^4D'$	4416.81	1-2	25	.27
	4443.80	2-3	14	.27		4385.39	1-1	25	.31
	4395.04	3-4	20	.33		4351.77	2-3	63	.43
$^2D-^2D'$	4344.31	3-2	1	.076		4303.18	2-2	32	.29
	4337.92	2-2	9	.154		4273.33	2-1	5	.144
	4294.10	3-3	14	.187		4233.16	3-4	120	.46
	4287.88	2-3	1	.056		4173.48	3-3	27	.355
$^2G-^2F$	4501.27	4-3	27	.22	$^4F-^4F'$	4128.74	3-2	3	.116
	4468.49	5-4	35	.23		4666.75	4-5	175	.126
	4444.56	4-4	1	.026		4629.33	5-5	1925	.36
$^2P-^2D'$	4589.96	2-2	1	.078		4582.84	3-4	225	.174
	4563.77	1-2	5	.207		4555.90	4-4	1280	.39
	4533.97	2-3	9	(.30)		4534.17	2-3	168	(.30)
$^2H'-^2G'$	4571.98	5-4	44	.24		4520.24	5-4	175	.28
	4549.64	6-5	54	(.58)		4515.33	3-3	867	.31
	4529.46	5-5	1	.050		4491.41	2-2	672	.28
$^4P-^4D'$	4330.71	3-2	3	.059	$^4F-^4D$	4489.23	4-3	225	.23
	4320.95	2-1	5	—		4472.93	3-2	168	.085
	4314.98	1-1	25	.129		4648.82	3-4	5	.04
	4312.88	3-3	27	.163		4620.52	4-4	100	.165
	4307.89	2-2	32	.167		4595.6	2-3	7	.073
	4301.93	1-2	25	.122		4583.84	5-4	875	.55
	4300.05	3-4	120	.268		4576.31	3-3	128	.216
	4290.23	2-3	63	.203		4549.48	4-3	600	(.58)
Ionized Chromium						4541.52	2-2	98	.204
$^4F-^4D$	4555.09	4-4	100	.095		4522.64	3-2	392	.38
	4558.66	5-4	875	.34		4508.29	2-1	245	.365
	4558.84	3-4	5						
	4588.21	4-3	600	.29					
	4589.89	2-3	7	—					
	4592.06	3-3	128	.166					
	4616.72	2-2	98	.135					
	4618.82	3-2	392	.23					
		4634.12	2-1	245	.205				

These lines all belong to the quartet systems, with some doublets in the case of  $Ti+$ . The weights  $w$  according to the multiplet rules are given in the 3d column; the concentrations  $N$  occurring in the formula for  $s_0$  are proportional to these weights multiplied by  $(\lambda_0/\lambda)^4$ , where for  $\lambda_0$  the value 4500 Å. was adopted. The aequivalent width of each line according to the measures, is given in the 4<sup>th</sup> column ( $EW$ ); plotting its logarithm against the logarithm of  $w\lambda_0^4/\lambda^4$ , we get the desired aequivalent width-curve. In order to make use of the published curves computed by MINNAERT and SLOB, we had to make some slight reductions of scale. Their curves depend on one parameter  $a = v'/b$ , and they were computed for  $\lambda_0 = 4500$  Å and  $b_0 = 1.70 \times 10^{10}$ . For other wavelengths and other  $b$  (variable with element, temperature and wavelength) the concentration coordinate (called  $C$  in their paper) is obtained by multiplying  $w\lambda_0^4/\lambda^4$  by  $b/b_0$ , and their quantity  $A$ , the vertical coordinate, is found from the aequivalent width measured by multiplication by  $(\lambda_0/\lambda)^2 (b_0/b)$ . The Doppler constants  $b$  are given in their paper in Table I for different elements and wave lengths and for  $T = 5000^\circ$ ; assuming  $T = 8500^\circ$  for  $\alpha$  Cygni, the factor  $b/b_0$  is found to be  $1.58 \lambda/\lambda_0$  for  $Ti+$ ,  $1.51 \lambda/\lambda_0$  for  $Cr+$  and  $1.45 \lambda/\lambda_0$ . In this way the curves for the different elements and wavelengths could be expressed in the same units and thus made identical.

In order to superpose the different multiplets into one curve, we have to displace them horizontally till they fit in the best way. At first the multiplets  $4P' - 4D'$  of  $Ti+$  and  $4F - 4D$  of  $Fe+$  were superposed as well as possible; then for other multiplets the lines with  $\log A$  above 9.20 or 9.10 (where the curve is clearly determined by the wings,  $d \log A = = \frac{1}{2} d \log C$ ) were used to determine the horizontal displacement, and so the points for the fainter lines were found. The curve obtained in this way, with all the single points representing the different multiplet lines, is shown in Fig. 3.

For the faint lines the deviations in logarithm are of course larger than for the strong lines. Because the lines are broad, the faintest are blotted out and the limit of intensity, below which they are invisible, is higher here than in the solar spectrum. Hence the lower part of the curve is somewhat uncertain. There are, besides, some curious deviations. The largest discrepancies appear in the multiplet  $4F - 4F'$  of  $Fe+$ . They cannot be ascribed to errors of measurement or to uncertainties in the spectrum itself; they appear, moreover, in the same way in the spectrum of the solar chromosphere<sup>1)</sup>. In order to show their reality just this part of the  $\alpha$  Cygni spectrum is reproduced in fig. 1, and a part of the tracing is added in Fig. 2. There cannot be any doubt that the line  $\lambda 4520.24$ , which after the theoretical weights should have an intensity comparable with 4472.93, is in reality of the same order as 4491.41 and 4515.33. The same holds

<sup>1)</sup> PANNEKOEK and MINNAERT, Results of observation of the total solar eclipse of June 29, 1927, I, p. 94 (Verhand. K. A. v. W. XIII. 5).



in a less degree, for 4489.23. If not, by chance, these two lines blend with two unknown strong lines, we have to assume that in this  ${}^4F\text{--}{}^4F'$  multiplet the intensities are abnormal and unsymmetrical.

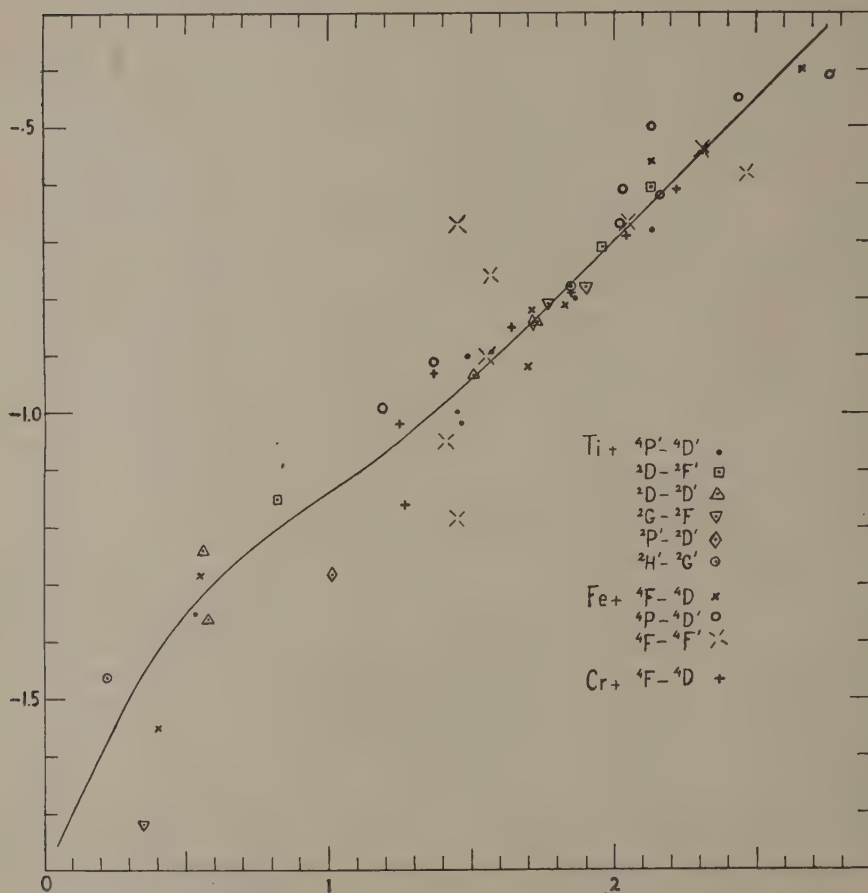


Fig. 3. Aequivalent width-curve for lines of  $\alpha$  Cygni. Horiz. Log C (concentration); Vert. Log A (aequivalent width).

A comparison of this curve with the diagram of MINNAERT and SLOB shows that its figure nearly corresponds to  $a=0.1$ . From the minimum slope, which is 0.50 for  $a=1$ , 0.29 for  $a=.1$ , 0.14 for  $a=.01$  and 0.30 for our curve, we find  $\log a = -0.95$ . For the mean of the three elements used and  $T=8500^\circ$  we had  $\log b/b_0 = 0.13$ , where  $b_0 = 1.70 \times 10^{10}$ ; since for the classical  $\nu'$   $\log \nu' = 8.14 = \log b_0 - 2.09$ , we have

$$\log \frac{\nu'(\text{curve})}{\nu'(\text{class})} = \log a \cdot \frac{b}{b_0} \cdot \frac{b_0}{\nu'(\text{cl})} = -0.95 + 0.13 + 2.09 = +1.27$$

Hence the damping constant is found here 19 times its classical value.

Comparing it with the result of MINNAERT and MULDER from the solar lines, viz. 9 times the classical value, we see that the expectation, that in the giant star this constant, by lack of collisions, should be smaller than in the solar atmosphere, is not fulfilled. That it is found even larger may possibly be ascribed to a wide variability of this constant for different multiplets; a comparison of curves based on identical multiplets could supply a control. The conclusion reached from the data so far is that collisions, compared with the spontaneous processes, do not play a perceptible role in the energy interchanges of the atoms in the solar atmosphere.

I wish to express my thanks to Mr. A. VAN ZUTPHEN for his care in making the tracings and his assistance in the discussion.

---

Physics. — *Temperatures in alternating current arcs.* By L. S. ORNSTEIN, H. BRINKMAN and D. VERMEULEN. (Communication from the Physical Institute of the University of Utrecht).

(Communicated at the meeting of June 27, 1931.

The temperature determination in direct current arcs from intensity measurements in bandspectra <sup>1)</sup> has been extended to the alternating current arc, in which arc we have measured the temperature as a function of the phase. We have used a carbon arc in air at 220 Volt, 50 cycles, with a current of 16 amp. and a length of about 8 mm.

In the case of the CN-bands it is shown already that a temperature can be calculated from the relative intensities of the bandheads as well as from the intensity distribution of the bandlines. If we know the probabilities of the vibrational transitions, we can measure the distribution function of the different vibrational levels from the relative band-intensities in each sequence. Assuming the values of the transition probabilities found by two of us <sup>2)</sup>, we have determined the temperature of the gas in the a.c. arc from the CN-bandsequences  $\lambda$  3883 and  $\lambda$  4216 Å. It appears that in all cases a distribution temperature exists for the vibrational states.

In order to photograph the spectrum of the a.c. arc in the different phases of the cycle, an image of the arc is formed on the slit of the spectrograph and by means of a turning disk with holes, situated in the lightway, only light corresponding to one definite phase can pass. The disk is fixed on the axis of a synchronic motor, running on the same alternating voltage of 50 cycles. The diameter of the holes in the disk corresponds with 15° of one cycle. Turning motor and disk together round their axis we can alter the phase from which light is photographed.

An image of the arc between vertical impregnated carbon rods is formed perpendicularly to the slit of the prism spectrograph by means of a rectangular glassprism. We have photographed the spectrum of the gas in the midst between the electrodes.

Plate I shows a number of such "cross-sections" of the arc at different phases, all taken with the same time of exposure. We used in this case an a. c. arc between carbon rods filled with Al-grains, so that the bands of AlO are emitted (the faint bands at the right hand side of the plate). The spectra *a*, and *g* correspond to phases near the maximum of the a. c. curve,

<sup>1)</sup> See: L. S. ORNSTEIN, Temperatur im Lichtbogen, Phys. Zeitschr. **32**, 517—520, 1931.

<sup>2)</sup> Proc. Amsterdam **34**, 33, 1931.

L. S. ORNSTEIN, H. BRINKMAN AND D. VERMEULEN: TEMPERATURES IN ALTERNATING CURRENT ARCS.







while going from *a* to *g* we pass the zero-point of the cycle at *d*. It appears that the *CN*-bands are strongly emitted in the peaks of the *a.c.* curve, but are very faint or missing entirely at the zero-points of the cycle. On the other hand the bands of *AlO* are continually present, but going from *a* to *d* the place of their emission runs from the border to the middle of the arc. This shows that the temperature of the gas-kernel changes from very high values to about  $3000^{\circ}$ — $4000^{\circ}$ , at which temperature the *AlO*-bands appear to be strongly emitted (see the temperature determination in *d. c. arcs*, Proc. Amst. **34**, 388, 1931).

Also other authors have noted such effects in *a.c. arcs*. It is not difficult to explain it by the temperature fluctuation of the gas; the spectral excitation of the gas is a thermal one in the case of the *d.c. arc* as well as the *a.c. arc*.

The fall of temperature can also be seen from the intensity ratio of *Ca*-sparklines to *Ca*-arclines. In the spectra of plate I we see near the always strong *Al*-resonance doublet ( $\lambda 3962$ — $3944$ ) the *Ca*<sup>+</sup> lines: *H* and *K* ( $\lambda 3934$ — $3968$ ). But these sparklines are very faint in spectrum *d* (zero point of the cycle), on the other hand the arc-line of *Ca* ( $\lambda 4227$ ) is continually present. This shows the decrease of the ionization according to the change of temperature.

We have measured the temperature fluctuation from the *CN*-band-sequences  $\lambda 3883$  and  $\lambda 4216$  Å. The results are presented in figs. 1 and 2. The temperature as a function of the phase angle can be described in each half cycle by a Fourier series. We find in first approximation:  $T = 4330 + 5100 \cdot \sin \varphi$ . This is shown by fig. 2, where the degree of accuracy in these temperature measurements also appears from the deviations of the points from the straight line. In fig. 1 circles and crosses are derived from different experiments under the same conditions.

The gas in each phase of the cycle has not a homogeneous temperature.

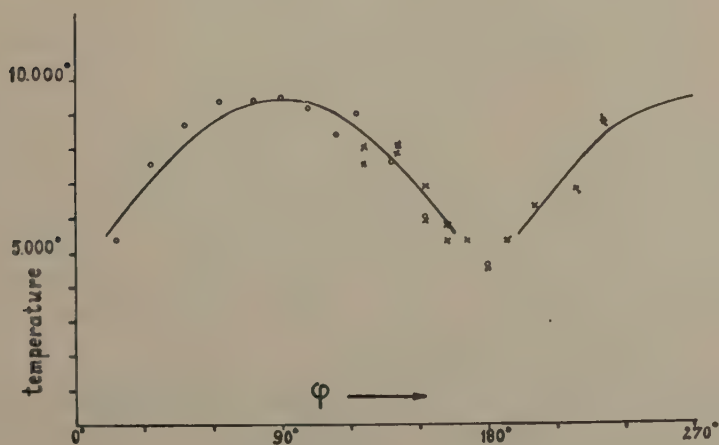


Fig. 1

From the *CN*-bands we find the temperature of the internal layers of the discharge. Probably also a temperature-decline exists in the direction of the

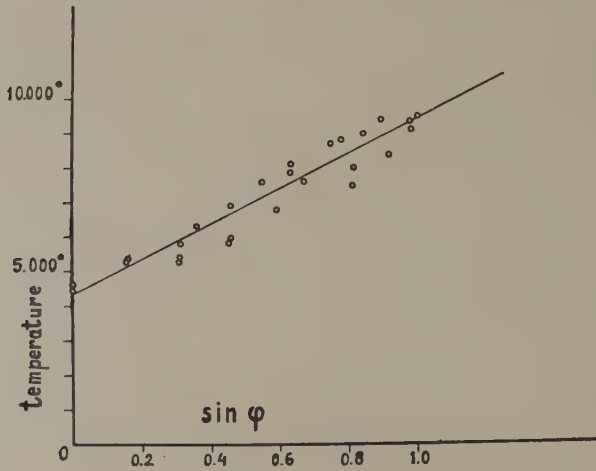


Fig. 2.

electrodes. This must be investigated further, just as the influence of the frequency.

A more detailed article will be published in "Zeitschrift für Physik".

**Mathematics.** — Ueber den kleinsten Wert einiger quadratischer Formen. II. Von J. G. VAN DER CORPUT und J. POPKEN <sup>1)</sup>.

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

**Satz 8.** Für nicht-ganzes  $a < \frac{1}{2}$  ist

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \Gamma(a+r-s) \Gamma(a-r+s) u_r u_s \\ & \equiv (-1)^{m-1} (m-1)! \Gamma^2(a+1-m) u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} (2a-r) \end{aligned} \right\} \dots (51)$$

*Beweis.* Setzt man in Satz 1

$$e_{rs} = \Gamma(a+r-s) \Gamma(a-r+s) \quad (r=1, 2, \dots, m; \quad s=1, 2, \dots, m),$$

so sind wegen (14) von Hilfssatz 5 die Bedingungen von Satz 1 erfüllt, sodass wegen (13) von Hilfssatz 5 mit  $n=m$ , Beziehung (51) gilt.

**Folgerung 1.** Ist  $2a$  eine nicht-ganze Zahl  $< -1$ , so ist

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\binom{2a}{a+r-s}} \equiv \text{oder} \equiv \\ & (-1)^{m-1} \frac{2a+1}{2a+2-m} \frac{u_m^2}{\binom{2a+2-2m}{a+1-m} \binom{2a+1-m}{m-1}} \end{aligned} \right\} \dots (52)$$

je nachdem  $[2a]$  gerade oder ungerade ist.

*Beweis.* Aus den Voraussetzungen folgt, dass  $a+1$  eine nicht-ganze Zahl  $< \frac{1}{2}$  ist. Nach Satz 8 mit  $a+1$  statt  $a$  ist somit

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \Gamma(a+1+r-s) \Gamma(a+1-r+s) u_r u_s \\ & \equiv (-1)^{m-1} (m-1)! \Gamma^2(a+2-m) u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} (2a+2-r) \end{aligned} \right\} \dots (53)$$

Nach den Voraussetzungen ist weiter  $\Gamma(2a+1)$  eine endliche Zahl, positiv oder negativ, je nachdem  $[2a+1]$  gerade oder ungerade ist.

<sup>1)</sup> These Proceedings 34, S. 615.



Aus (53) folgt daher, je nachdem  $[2\alpha + 1]$  gerade oder ungerade ist,

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+1+r-s) \Gamma(\alpha+1-r+s)}{\Gamma(2\alpha+1)} u_r u_s \equiv \text{oder} \equiv$$

$$\frac{(-1)^{m-1} (m-1)! \Gamma^2(\alpha+2-m) \prod_{r=1}^{m-1} (2\alpha+2-r)}{\Gamma(2\alpha+1)} u_m^2$$

$$= (-1)^{m-1} \frac{2\alpha+1}{2\alpha+2-m} \frac{\Gamma^2(\alpha+2-m)}{\Gamma(2\alpha+3-2m)} \frac{\Gamma(2\alpha+3-2m) \Gamma(m)}{\Gamma(2\alpha+2-m)} u_m^2,$$

womit (52) bewiesen ist.

*Folgerung 2.* Ist  $\alpha < -\frac{1}{2}$ , und sind  $\alpha, \beta$  und  $\alpha - \beta$  nicht ganz, dann ist

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \binom{\alpha+r-s}{\beta+r} \binom{\alpha+s-r}{\beta+s} u_r u_s \equiv (-1)^{m-1} \frac{\binom{\alpha}{\beta+m}^2 \binom{2\alpha+1}{m-1}}{\binom{\alpha}{m-1}^2} u_m^2. \quad (54)$$

*Beweis.* Da  $\alpha < -\frac{1}{2}$  und nicht ganz ist, sind die Bedingungen von Satz 8 mit  $\alpha+1$  statt  $\alpha$  erfüllt; da weiter  $\beta$  und  $\alpha - \beta$  keine ganze Zahlen sind, sind  $\Gamma(\beta+1+r)$  und  $\Gamma(\alpha-\beta+1-r)$  ( $r=1, 2, \dots, m$ ) endlich.

Wenden wir daher Satz 8 mit  $\alpha+1$  statt  $\alpha$  und  $\frac{u_r}{\Gamma(\beta+1+r) \Gamma(\alpha-\beta+1-r)}$  statt  $u_r$  ( $r=1, 2, \dots, m$ ) an, so hat man

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+1+r-s) \Gamma(\alpha+1+s-r)}{\Gamma(\beta+1+r) \Gamma(\alpha-\beta+1-s) \Gamma(\beta+1+s) \Gamma(\alpha-\beta+1-r)} u_r u_s$$

$$\equiv (-1)^{m-1} \frac{(m-1)! \Gamma^2(\alpha+2-m)}{\Gamma^2(\beta+1+m) \Gamma^2(\alpha-\beta+1-m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} (2\alpha+2-r)$$

$$= (-1)^{m-1} \frac{\Gamma^2(\alpha+1)}{\Gamma^2(\beta+1+m) \Gamma^2(\alpha-\beta+1-m)} \frac{\Gamma^2(\alpha+2-m) \Gamma^2(m)}{\Gamma^2(\alpha+1)} \frac{\prod_{r=1}^{m-1} (2\alpha+2-r)}{(m-1)!} u_m^2;$$

hieraus folgt (54).

**Satz 9.** Für  $\beta > \alpha > -2$  ist

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+r+s)}{\Gamma(\beta+r+s)} u_r u_s \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha+1+m)}{\Gamma(\beta+2m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\beta-\alpha-1+r}{\beta-1+m+r}. \quad (55)$$

*Bemerkung.* Setzt man in (55)  $\beta = \alpha + 1$ , so folgt für  $\alpha > -2$

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\alpha+r+s} \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha+1+m)}{\Gamma(\alpha+1+2m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{r}{\alpha+m+r}$$

$$= \frac{\{(m-1)!\}^2 u_m^2}{(\alpha+2m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+m+r)^2};$$

dasselbe Resultat erhalten wir auch in Mitteilung III bei der Behandlung der Cauchyschen Determinante.

*Beweis.* In Satz 1 werde

$$e_{rs} = \frac{\Gamma(\alpha + r + s)}{\Gamma(\beta + r + s)} \quad (r = 1, 2, \dots, m, s = 1, 2, \dots, m)$$

gesetzt. Nach Hilfssatz 6 folgt dann aus (17) mit  $n = 1, 2, \dots, m-1$ , dass die Bedingungen von Satz 1 erfüllt sind, sodass hieraus, mit Rücksicht auf Formel (16) von Hilfssatz 6 mit  $n = m$ , Ungleichung (55) folgt.

*Folgerung 1.* Für  $\beta > 0$  und  $\alpha - \beta > -3$  ist

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\binom{\alpha+r+s}{\beta}} \cong \frac{\beta}{\beta-1+m} \frac{u_m^2}{\binom{\alpha+2m}{\beta-1+m} \binom{\alpha-1+2m}{m-1}}. \quad (56)$$

*Beweis.* Nach den Voraussetzungen ist  $\alpha + 1 > \alpha - \beta + 1 > -2$ , sodass, wenn Satz 9 mit  $\alpha - \beta + 1$  statt  $\alpha$  und  $\alpha + 1$  statt  $\beta$  angewendet wird, folgt

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha - \beta + 1 + r + s)}{\Gamma(\alpha + 1 + r + s)} u_r u_s \cong \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha - \beta + 2 + m)}{\Gamma(\alpha + 1 + 2m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\beta - 1 + r}{\alpha + m + r},$$

also wegen  $\beta > 0$

$$\begin{aligned} & \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\beta + 1) \Gamma(\alpha - \beta + 1 + r + s)}{\Gamma(\alpha + 1 + r + s)} u_r u_s \\ & \cong \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha - \beta + 2 + m) \Gamma(\beta + 1) \prod_{r=1}^{m-1} (\beta - 1 + r)}{\Gamma(\alpha + 1 + 2m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha + m + r)} u_m^2 \\ & = \frac{\beta}{\beta - 1 + m} \frac{\Gamma(\alpha - \beta + 2 + m) \Gamma(\beta + m)}{\Gamma(\alpha + 1 + 2m)} \frac{(m-1)!}{\prod_{r=1}^{m-1} (\alpha + m + r)} u_m^2, \end{aligned}$$

womit (56) bewiesen ist.

*Folgerung 2.* Für  $\alpha > -3$  und nicht-ganzes  $\beta < -1$  ist

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \binom{\alpha + r + s}{\beta} u_r u_s \leq \text{oder} \cong (-1)^{m-1} \frac{\binom{\alpha + 1 + m}{\beta + 1 - m}}{\binom{\alpha - \beta - 1 + 2m}{m-1}} u_m^2, \quad (57)$$

je nachdem  $[\beta]$  gerade oder ungerade ist.

*Beweis.* Nach den Voraussetzungen ist  $\alpha - \beta + 1 > \alpha + 1 > -2$ , sodass nach Satz 9 mit  $\alpha + 1$  statt  $\alpha$  und mit  $\alpha - \beta + 1$  statt  $\beta$

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+1+r+s)}{\Gamma(\alpha-\beta+1+r+s)} u_r u_s \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha+2+m)}{\Gamma(\alpha-\beta+1+2m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{-\beta-1+r}{\alpha-\beta+m+r}$$

ist. Da  $\beta + 1$  negativ und nicht ganz ist, folgt hieraus, je nachdem  $[\beta + 1]$  gerade oder ungerade ist,

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+1+r+s)}{\Gamma(\alpha-\beta+1+r+s) \Gamma(\beta+1)} u_r u_s &\equiv \\ \text{oder} &\equiv (-1)^{m-1} \frac{\Gamma(\alpha+2+m) \prod_{r=1}^{m-1} (\beta+1-r)}{\Gamma(\alpha-\beta+1+2m) \Gamma(\beta+1)} \cdot \frac{(m-1)!}{\prod_{r=1}^{m-1} (\alpha-\beta+m+r)} u_m^2 \\ &= (-1)^{m-1} \frac{\Gamma(\alpha+2+m)}{\Gamma(\alpha-\beta+1+2m) \Gamma(\beta+2-m)} \cdot \frac{(m-1)!}{\prod_{r=1}^{m-1} (\alpha-\beta+m+r)} u_m^2, \end{aligned}$$

sodass (57) bewiesen ist.

*Folgerung 3.* Aus  $\beta > \alpha > -\frac{3}{2}$  folgt

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \left( \frac{2\alpha+r+s}{\alpha+r} \right) \left( \frac{2\beta+r+s}{\beta+r} \right) u_r u_s \equiv \frac{\left( \frac{2\alpha+2m}{\alpha+m} \right) \left( \frac{2\beta-2\alpha-2+m}{m-1} \right)}{\left( \frac{2\beta+2m}{\beta+m} \right) \left( \frac{2\alpha+2m}{m-1} \right) \left( \frac{2\beta-1+2m}{m-1} \right)} u_m^2. \quad (58)$$

*Beweis.* Aus den Voraussetzungen folgt  $2\beta + 1 > 2\alpha + 1 > -2$ , sodass die Bedingungen von Satz 9 mit  $2\alpha + 1$  statt  $\alpha$  und  $2\beta + 1$  statt  $\beta$  erfüllt sind. Ausserdem sind nach den Voraussetzungen die Zahlen  $\alpha + 1 + r$  und  $\beta + 1 + r$  ( $r = 1, 2, \dots, m$ ) positiv.

Nach Satz 9 mit  $2\alpha + 1$  statt  $\alpha$ ,  $2\beta + 1$  statt  $\beta$  und  $\frac{\Gamma(\beta+1+r)}{\Gamma(\alpha+1+r)} u_r$  statt  $u_r$  ( $r = 1, 2, \dots, m$ ) gilt also

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(2\alpha+1+r+s)}{\Gamma(\alpha+1+r) \Gamma(\alpha+1+s)} \frac{\Gamma(2\beta+1+r+s)}{\Gamma(\beta+1+r) \Gamma(\beta+1+s)} u_r u_s \\ \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(2\alpha+2+m)}{\Gamma(2\beta+1+2m)} \cdot \frac{\Gamma^2(\beta+1+m)}{\Gamma^2(\alpha+1+m)} u_m^2 \cdot \prod_{r=1}^{m-1} \frac{2\beta-2\alpha-1+r}{2\beta+m+r} \\ = \frac{\Gamma(2\alpha+1+2m)}{\Gamma^2(\alpha+1+m)} \frac{\Gamma(m) \Gamma(2\alpha+2+m)}{\Gamma(2\alpha+1+2m)} \frac{\Gamma^2(\beta+1+m)}{\Gamma(2\beta+1+2m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{2\beta-2\alpha-1+r}{2\beta+m+r}, \end{aligned}$$

sodass (58) hieraus folgt.

**Satz 10.** Für  $\beta > \alpha > 2m$  gilt

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha-r-s)}{\Gamma(\beta-r-s)} u_r u_s \geq \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha-2m)}{\Gamma(\beta-1-m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\beta-\alpha-1+r}{\alpha-m-r}. \quad (59)$$

*Bemerkung.* Setzt man hierin  $\beta = \alpha + 1$ , so folgt für jede Zahl  $\alpha > 2m$

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\alpha-r-s} \geq \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha-2m)}{\Gamma(\alpha-m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{r}{\alpha-m-r} = \frac{\{(m-1)!\}^2 u_m^2}{(\alpha-2m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha-m-r)^2}.$$

Ersetzt man hierin  $\alpha$  durch  $-\alpha$ , so erhält man für jedes  $\alpha < -2m$

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\alpha+r+s} \leq \frac{\{(m-1)!\}^2 u_m^2}{(\alpha+2m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+m+r)^2}.$$

Man beachte, dass in der Bemerkung von Satz 9 für jedes  $\alpha > -2$  die Ungleichung

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\alpha+r+s} \leq \frac{\{(m-1)!\}^2 u_m^2}{(\alpha+2m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+m+r)^2}$$

bewiesen ist.

*Beweis.* Setzt man in Satz 1

$$e_{rs} = \frac{\Gamma(\alpha-r-s)}{\Gamma(\beta-r-s)} \quad (r=1, 2, \dots, m, \quad s=1, 2, \dots, m),$$

dann ist

$$\begin{aligned} D_n &= \left| \frac{\Gamma(\alpha-r-s)}{\Gamma(\beta-r-s)} \right| = \left| \frac{\Gamma(\alpha-(n-r+1)-(n-s+1))}{\Gamma(\beta-(n-r+1)-(n-s+1))} \right| \\ &= \left| \frac{\Gamma(\alpha-2-2n+r+s)}{\Gamma(\beta-2-2n+r+s)} \right| \quad (n=1, 2, \dots, m). \end{aligned}$$

Nach den Voraussetzungen gelten die Bedingungen von Hilfssatz 6 mit  $\alpha-2-2n$  statt  $\alpha$  und  $\beta-2-2n$  statt  $\beta$  für  $n=1, 2, \dots, m$ . Nach Formel (17) gilt also

$$D_n > 0 \quad (n=1, 2, \dots, m-1),$$

sodass auch die Bedingungen von Satz 1 erfüllt sind. Aus (15) von Hilfssatz 6 folgt

$$\begin{aligned} D_n &= \prod_{r=1}^n \frac{(r-1)! \Gamma(\alpha-1-2n+r)}{\Gamma(\beta-2-n+r)} \prod_{h=r+1}^n (\beta-\alpha-1-r+h) \left\{ \begin{array}{l} \\ (n=1, 2, \dots, m). \end{array} \right. (60) \\ &= \prod_{r=1}^n \frac{(r-1)! \Gamma(\alpha-n-r)}{\Gamma(\beta-1-r)} \prod_{h=r+1}^n (\beta-\alpha-1-r+h) \end{aligned}$$



Es ist

$$\prod_{r=1}^m \Gamma(\alpha-m-r) = \frac{\Gamma(\alpha-2m)}{\prod_{r=1}^{m-1} (\alpha-m-r)} \prod_{r=1}^{m-1} \Gamma(\alpha-(m-1)-r)$$

und

$$\prod_{r=1}^m \prod_{h=r+1}^m (\beta-\alpha-1-r+h) = \left\{ \prod_{r=1}^{m-1} (\beta-\alpha-1-r+m) \right\} \left\{ \prod_{r=1}^{m-1} \prod_{h=r+1}^{m-1} (\beta-\alpha-1-r+h) \right\}.$$

Aus (60) folgt daher, mit Rücksicht auf  $D_0 = 1$ ,

$$\frac{D_m}{D_{m-1}} = \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha-2m)}{\Gamma(\beta-1-m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha-m-r)} \prod_{r=1}^{m-1} (\beta-\alpha-1-r+m).$$

Anwendung von Satz 1 gibt also (59).

*Folgerung 1.* Aus  $\beta > 0$ ,  $\alpha - \beta > 2m - 1$  folgt

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\binom{\alpha-r-s}{\beta}} \cong \frac{\beta}{\beta-1+m} \frac{u_m^2}{\binom{\alpha-1-m}{\beta-1+m} \binom{\alpha-\beta-m}{m-1}} \quad (61)$$

*Beweis.* Nach den Voraussetzungen ist  $\alpha+1 > \alpha-\beta+1 > 2m$ , sodass wegen Satz 10 mit  $\alpha-\beta+1$  statt  $\alpha$  und  $\alpha+1$  statt  $\beta$

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha-\beta+1-r-s)}{\Gamma(\alpha+1-r-s)} u_r u_s \\ \cong \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha-\beta+1-2m)}{\Gamma(\alpha-m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\beta-1+r}{\alpha-\beta+1-m-r} \end{aligned}$$

ist; mit Rücksicht auf  $\beta > 0$  hat man somit

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\beta+1) \Gamma(\alpha-\beta+1-r-s)}{\Gamma(\alpha+1-r-s)} u_r u_s \\ \cong \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha-\beta+1-2m)}{\Gamma(\alpha-m)} \cdot \frac{\Gamma(\beta+1) \prod_{r=1}^{m-1} (\beta-1+r)}{\prod_{r=1}^{m-1} (\alpha-\beta+1-m-r)} u_m^2 \\ = \frac{\beta}{\beta-1+m} \frac{\Gamma(\alpha-\beta+1-2m) \Gamma(\beta+m)}{\Gamma(\alpha-m)} \frac{(m-1)!}{\prod_{r=1}^{m-1} (\alpha-\beta+1-m-r)} u_m^2; \end{aligned}$$

hieraus folgt (61).

*Folgerung 2.* Ist  $\alpha > 2m - 1$  und bezeichnet  $\beta$  eine nicht-ganze Zahl  $< -1$ , dann ist

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \binom{\alpha-r-s}{\beta} u_r u_s \cong \text{oder} \cong (-1)^{m-1} \frac{\binom{\alpha-2m}{\beta+1-m}}{\binom{\alpha-m}{m-1}} u_m^2, \quad (62)$$

je nachdem  $[\beta]$  gerade oder ungerade ist.

*Beweis.* Nach den Voraussetzungen ist  $\alpha - \beta + 1 > \alpha + 1 > 2m$ , sodass nach Satz 10 mit  $\alpha + 1$  statt  $\alpha$  und  $\alpha - \beta + 1$  statt  $\beta$

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+1-r-s)}{\Gamma(\alpha-\beta+1-r-s)} u_r u_s \cong \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha+1-2m)}{\Gamma(\alpha-\beta-m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{-\beta-1+r}{\alpha+1-m-r}$$

ist. Wegen  $\beta + 1 < 0$  gilt also, je nachdem  $[\beta + 1]$  gerade oder ungerade ist,

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+1-r-s)}{\Gamma(\beta+1) \Gamma(\alpha-\beta+1-r-s)} u_r u_s &\cong \text{oder} \leq \\ &(-1)^{m-1} \frac{\Gamma(\alpha+1-2m) \prod_{r=1}^{m-1} (\beta+1-r)}{\Gamma(\alpha-\beta-m) \Gamma(\beta+1)} u_m^2 \frac{(m-1)!}{\prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+1-m-r)} \\ &= (-1)^{m-1} \frac{\Gamma(\alpha+1-2m)}{\Gamma(\alpha-\beta-m) \Gamma(\beta+2-m)} \cdot \frac{(m-1)!}{\prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+1-m-r)} u_m^2, \end{aligned}$$

womit (62) bewiesen ist.

*Folgerung 3.* Wenn  $\beta > \alpha > m - \frac{1}{2}$  ist, dann ist

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\binom{2\alpha-r-s}{\alpha-r}}{\binom{2\beta-r-s}{\beta-r}} u_r u_s \cong \frac{\binom{2\alpha-2m}{\alpha-m} \binom{2\beta-2\alpha-2+m}{m-1}}{\binom{2\beta-2m}{\beta-m} \binom{2\beta-1-m}{m-1} \binom{2\alpha-m}{m-1}} u_m^2. \quad (63)$$

*Beweis.* Aus  $\beta > \alpha > m - \frac{1}{2}$  folgt, dass  $2\beta + 1 > 2\alpha + 1 > 2m$  ist, und dass die Zahlen  $\alpha + 1 - r$  und  $\beta + 1 - r$  ( $r = 1, 2, \dots, m$ ) positiv sind. Wenden wir also Satz 10 mit  $2\alpha + 1$  statt  $\alpha$ ,  $2\beta + 1$  statt  $\beta$  und  $\frac{\Gamma(\beta+1-r)}{\Gamma(\alpha+1-r)} u_r$  statt  $u_r$  ( $r = 1, 2, \dots, m$ ) an, so bekommen wir

$$\begin{aligned} &\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(2\alpha+1-r-s)}{\Gamma(\alpha+1-r) \Gamma(\alpha+1-s)} u_r u_s \\ &\quad \frac{\Gamma(2\beta+1-r-s)}{\Gamma(\beta+1-r) \Gamma(\beta+1-s)} \\ &\cong \frac{(m-1)! \Gamma(2\alpha+1-2m)}{\Gamma(2\beta-m)} \cdot \frac{\Gamma^2(\beta+1-m)}{\Gamma^2(\alpha+1-m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{2\beta-2\alpha-1+r}{2\alpha+1-m-r} \\ &= \frac{\Gamma(2\alpha+1-2m)}{\Gamma^2(\alpha+1-m)} \frac{\Gamma^2(\beta+1-m)}{\Gamma(2\beta+1-2m)} \frac{\Gamma(2\beta+1-2m) \Gamma(m)}{\Gamma(2\beta-m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{2\beta-2\alpha-1+r}{2\alpha+1-m-r}, \end{aligned}$$

woraus (63) folgt.

**Satz 11.** Bezeichnet  $\beta$  eine nicht-ganze Zahl  $< 2$  und ist  $\alpha + \beta > 1$ , dann ist

$$\left. \begin{aligned} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\Gamma(\alpha+r+s) \Gamma(\beta-r-s)} \\ \cong \text{oder} \leq (-1)^{m-1} \frac{(m-1)!}{\Gamma(\beta-1-m) \Gamma(\alpha+2m)} u_m^2 \cdot \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\alpha+\beta-2+r}{\alpha-1+m+r}, \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

je nachdem  $[\beta]$  gerade oder ungerade ist.

*Beweis.* Nach den Voraussetzungen sind die Bedingungen von Hilfssatz 7 erfüllt, wenn

$$D_n = \left| \frac{1}{\Gamma(\alpha+r+s) \Gamma(\beta-r-s)} \right|$$

gesetzt wird. Aus Formel (20) von Hilfssatz 7 mit  $n=1, 2, \dots, m-1$  folgt, dass, falls

$$e_{rs} = \frac{1}{\Gamma(\alpha+r+s) \Gamma(\beta-r-s)}$$

gesetzt wird, die Bedingungen von Satz 1 oder Satz 2 erfüllt sind, je nachdem  $[\beta]$  gerade oder ungerade ist. Wendet man Satz 1, bzw. 2 an, so findet man, wegen (19) von Hilfssatz 7 mit  $n=m$ , die Beziehungen (64).

*Folgerung 1.* Ist  $\beta+1 > \alpha > -1$ , und bezeichnet  $\beta-\alpha$  eine nicht-ganze Zahl, dann ist

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \binom{\alpha}{\beta+r+s} u_r u_s \equiv \text{oder} \equiv (-1)^{m-1} \frac{\binom{\alpha-1+m}{\beta+2m}}{\binom{\beta-1+2m}{m-1}} u_m^2, \quad \dots \quad (65)$$

je nachdem  $[\alpha-\beta]$  gerade oder ungerade ist.

*Beweis.* Aus den Voraussetzungen folgt, dass  $\alpha-\beta+1$  eine nicht-ganze Zahl  $< 2$  bezeichnet, und dass  $(\beta+1) + (\alpha-\beta+1) > 1$  ist. Man kann somit Satz 11 mit  $\beta+1$  statt  $\alpha$  und mit  $\alpha-\beta+1$  statt  $\beta$  anwenden, sodass

$$\begin{aligned} & \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\Gamma(\beta+1+r+s) \Gamma(\alpha-\beta+1-r-s)} \\ & \equiv \text{oder} \equiv (-1)^{m-1} \frac{(m-1)!}{\Gamma(\alpha-\beta-m) \Gamma(\beta+1+2m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\alpha+r}{\beta+m+r} \end{aligned}$$

ist, je nachdem  $[\alpha-\beta+1]$  gerade oder ungerade ist. Wegen  $\alpha > -1$  gilt f"olglich, je nachdem  $[\alpha-\beta+1]$  gerade oder ungerade ist,

$$\begin{aligned} & \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(\beta+1+r+s) \Gamma(\alpha-\beta+1-r-s)} u_r u_s \\ & \equiv \text{oder} \equiv (-1)^{m-1} \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha+1) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+r)}{\Gamma(\alpha-\beta-m) \Gamma(\beta+1+2m) \prod_{r=1}^{m-1} (\beta+m+r)} u_m^2 \\ & = (-1)^{m-1} \frac{\Gamma(\alpha+m)}{\Gamma(\alpha-\beta-m) \Gamma(\beta+1+2m)} \frac{(m-1)!}{\prod_{r=1}^{m-1} (\beta+m+r)} u_m^2, \end{aligned}$$

womit (65) bewiesen ist.

Folgerung 2. Ist  $\beta < \frac{1}{2}$ ,  $\alpha + \beta > -\frac{1}{2}$  und  $2\beta$  nicht ganz, dann ist

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\binom{2\alpha+r+s}{\alpha+r} \binom{2\beta-r-s}{\beta-r}} \\ & \quad \left( \frac{2\alpha+2\beta-1+m}{m-1} \right) u_m^2 \\ & \equiv \text{oder} \equiv (-1)^{m-1} \frac{\left( \frac{2\alpha+2m}{\alpha+m} \right) \left( \frac{2\beta-2m}{\beta-m} \right) \left( \frac{2\beta-1-m}{m-1} \right) \left( \frac{2\alpha-1+2m}{m-1} \right)}{\left( \frac{2\alpha+2m}{\alpha+m} \right) \left( \frac{2\beta-2m}{\beta-m} \right) \left( \frac{2\beta-1-m}{m-1} \right) \left( \frac{2\alpha-1+2m}{m-1} \right)} \end{aligned} \right\}, \quad (66)$$

je nachdem  $[2\beta]$  gerade oder ungerade ist.

*Beweis.* Aus den Voraussetzungen folgt, dass die Bedingungen von Satz 11 mit  $2\alpha+1$  statt  $\alpha$  und  $2\beta+1$  statt  $\beta$  erfüllt sind. Ausserdem folgt hieraus, dass  $\beta$  nicht ganz ist und dass  $\alpha > -1$  ist; die Zahlen  $\Gamma(\alpha+1+r)$  und  $\Gamma(\beta+1-r)$  ( $r=1, 2, \dots, m$ ) sind also endlich.

Wenden wir jetzt Satz 11 an mit  $2\alpha+1$  statt  $\alpha$ ,  $2\beta+1$  statt  $\beta$  und  $\Gamma(\alpha+1+r) \Gamma(\beta+1-r) u_r$  statt  $u_r$  ( $r=1, 2, \dots, m$ ), so folgt, je nachdem  $[2\beta+1]$  gerade oder ungerade ist,

$$\begin{aligned} & \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+1+r) \Gamma(\alpha+1+s) \Gamma(\beta+1-r) \Gamma(\beta+1-s)}{\Gamma(2\alpha+1+r+s) \Gamma(2\beta+1-r-s)} u_r u_s \equiv \text{oder} \equiv \\ & (-1)^{m-1} \frac{(m-1)!}{\Gamma(2\beta-m) \Gamma(2\alpha+1+2m)} \Gamma^2(\alpha+1+m) \Gamma^2(\beta+1-m) u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{2\alpha+2\beta+r}{2\alpha+m+r} \\ & = (-1)^{m-1} \frac{\Gamma^2(\alpha+1+m)}{\Gamma(2\alpha+1+2m)} \frac{\Gamma^2(\beta+1-m)}{\Gamma(2\beta+1-2m)} \frac{\Gamma(2\beta+1-2m) \Gamma(m)}{\Gamma(2\beta-m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{2\alpha+2\beta+r}{2\alpha+m+r} \end{aligned}$$

woraus (66) folgt.

**Satz 12.** Für nicht-ganzes  $\alpha > \frac{1}{2}$  ist

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\Gamma(\alpha+r-s) \Gamma(\alpha-r+s)} \equiv \frac{(m-1)! \prod_{r=1}^{m-1} (2\alpha-2+r)}{\Gamma^2(\alpha-1+m)} u_m^2. \quad (67)$$

*Beweis.* Die Bedingungen von Satz 1 sind mit

$$e_{rs} = \frac{1}{\Gamma(\alpha+r-s) \Gamma(\alpha-r+s)} \quad (r=1, 2, \dots, m, s=1, 2, \dots, m)$$

erfüllt, da nach Formel (23) von Hilfssatz 8

$$D_n > 0 \quad (n=1, 2, \dots, m-1)$$

ist.

Anwendung von Satz 1 ergibt wegen (22) von Hilfssatz 8 mit  $m$  statt  $n$  die Ungleichung (67).



*Folgerung 1. Für jedes nicht-ganze  $\alpha > -\frac{1}{2}$  ist*

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \binom{2\alpha}{\alpha+r-s} u_r u_s \cong \frac{\binom{2\alpha-2+2m}{\alpha-1+m}}{\binom{2\alpha-2+2m}{m-1}} u_m^2 \quad (68)$$

*Beweis.* Nach der Voraussetzung ist  $\alpha+1$  eine nicht-ganze Zahl  $> \frac{1}{2}$ , sodass nach Satz 12, mit  $\alpha+1$  statt  $\alpha$  angewendet,

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\Gamma(\alpha+1+r-s) \Gamma(\alpha+1-r+s)} \cong \frac{(m-1)! \prod_{r=1}^{m-1} (2\alpha+r)}{\Gamma^2(\alpha+m)} u_m^2$$

ist. Ausserdem ist  $2\alpha+1 > 0$ , also

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(2\alpha+1)}{\Gamma(\alpha+1+r-s) \Gamma(\alpha+1-r+s)} u_r u_s &\cong \frac{(m-1)! \Gamma(2\alpha+1) \prod_{r=1}^{m-1} (2\alpha+r)}{\Gamma^2(\alpha+m)} u_m^2 \\ &= \frac{(m-1)! \Gamma(2\alpha+m)}{\Gamma^2(\alpha+m)} u_m^2 = \frac{\Gamma(2\alpha-1+2m)}{\Gamma^2(\alpha+m)} \frac{\Gamma(m) \Gamma(2\alpha+m)}{\Gamma(2\alpha-1+2m)} u_m^2; \end{aligned}$$

womit (68) bewiesen ist.

*Folgerung 2. Falls  $\alpha > -\frac{1}{2}$  und keine der Zahlen  $\alpha, \beta$  und  $\alpha-\beta$  ganz ist, gilt die Ungleichung*

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{u_r u_s}{\binom{\alpha+r-s}{\beta+r} \binom{\alpha-r+s}{\beta+s}} \cong \frac{\binom{2\alpha-1+m}{m-1}}{\binom{\alpha}{\beta+m}^2 \binom{\alpha-1+m}{m-1}^2} u_m^2 \quad (69)$$

*Beweis.* Nach den Voraussetzungen ist  $\alpha+1$  eine nicht-ganze Zahl  $> \frac{1}{2}$  und sind die Zahlen  $\Gamma(\beta+1+r)$  und  $\Gamma(\alpha-\beta+1-r)$  ( $r=1, 2, \dots, m$ ) endlich. Man kann also Satz 12 anwenden mit  $\alpha+1$  statt  $\alpha$  und  $\Gamma(\beta+1+r) \Gamma(\alpha-\beta+1-r) u_r$  statt  $u_r$  ( $r=1, 2, \dots, m$ ). Hieraus folgt

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\beta+1+r) \Gamma(\alpha-\beta+1-s) \Gamma(\beta+1+s) \Gamma(\alpha-\beta+1-r)}{\Gamma(\alpha+1+r-s) \Gamma(\alpha+1-r+s)} u_r u_s \\ \cong \frac{(m-1)! \prod_{r=1}^{m-1} (2\alpha+r)}{\Gamma^2(\alpha+m)} \frac{\Gamma^2(\beta+1+m) \Gamma^2(\alpha-\beta+1-m)}{\Gamma^2(\alpha+1)} u_m^2 \\ = \frac{\Gamma^2(\beta+1+m) \Gamma^2(\alpha-\beta+1-m)}{\Gamma^2(\alpha+1)} \frac{\Gamma^2(m) \Gamma^2(\alpha+1)}{\Gamma^2(\alpha+m)} \frac{\prod_{r=1}^{m-1} (2\alpha+r)}{(m-1)!} u_m^2, \end{aligned}$$

woraus (69) folgt.

In den folgenden Sätzen 13—18 werden die erhaltenen Resultate auf einige bestimmte Integrale angewendet.

**Satz 13.** Für positives  $a$  ist

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{a-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{r-1} \right)^2 dx \equiv (m-1)! \Gamma(a-1+m) u_m^2 \quad . \quad (70)$$

*Bemerkung.* Man hat somit

$$\int_0^{\infty} e^{-x} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{r-1} \right)^2 dx \equiv \{ (m-1)! \}^2 u_m^2.$$

*Beweis.* Wegen  $a-2+r+s > 0$  ( $r=1, 2, \dots, m$ ,  $s=1, 2, \dots, m$ ) ist die linke Seite von (70) gleich

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m u_r u_s \int_0^{\infty} e^{-x} x^{a-3+r+s} dx = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \Gamma(a-2+r+s) u_r u_s.$$

Da ausserdem  $a-2 > -2$  ist, kann man Satz 3 mit  $a-2$  statt  $a$  anwenden. Es folgt somit

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{a-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{r-1} \right)^2 dx \equiv (m-1)! \Gamma(a-1+m) u_m^2,$$

womit (70) bewiesen ist.

**Satz 14.** Für positives  $a$  ist

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{a-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(a) \Gamma(a+1)}{\Gamma(a+m)} u_m^2. \quad . \quad (71)$$

*Bemerkung.* Im Spezialfall mit  $a=1$  ist folglich

$$\int_0^{\infty} e^{-x} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx \equiv \frac{u_m^2}{m};$$

dieser Fall ist von Herrn O. BOTTEMA<sup>1)</sup> betrachtet worden.

*Beweis.* Wegen  $a+2m-r-s > 0$  ( $r=1, 2, \dots, m$ ,  $s=1, 2, \dots, m$ ) gilt

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{a-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx &= \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m u_r u_s \int_0^{\infty} e^{-x} x^{a-1+2m-r-s} dx \\ &= \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \Gamma(a+2m-r-s) u_r u_s. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Wiskundige Opgaven, Vijftiende Deel, Tweede Stuk (1931), Vraagstuk LXI, S. 106.

Mit Rücksicht auf  $\alpha + 2m > 2m$  folgt also aus Satz 4 mit  $\alpha + 2m$  statt  $\alpha$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha) \Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(\alpha+m)} u_m^2,$$

sodass (71) bewiesen ist.

In den Sätzen 15 und 16 benutzen wir das bekannte Resultat:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1}}{(1+x)^{\alpha+\beta}} dx = \frac{\Gamma(\alpha) \Gamma(\beta)^{-1}}{\Gamma(\alpha+\beta)}, \quad \dots \quad (72)$$

gültig für positive  $\alpha$  und  $\beta$ .

**Satz 15.** Für  $\alpha > 0$  und  $\beta > 2m - 2$  ist

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1}}{(1+x)^{\alpha+\beta}} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{r-1} \right)^2 dx \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha-1+m) \Gamma(\beta+2-2m)}{\Gamma(\alpha+\beta+1-m) \prod_{r=1}^{m-1} (\beta+2-m-r)} u_m^2. \quad (73)$$

*Beweis.* Nach den Voraussetzungen des zu beweisenden Satzes ist  $\alpha - 2 + r + s > 0$  und  $\beta + 2 - r - s > 0$  ( $r = 1, 2, \dots, m$ ,  $s = 1, 2, \dots, m$ ), sodass nach Formel (72) mit  $\alpha - 2 + r + s$  statt  $\alpha$  und  $\beta + 2 - r - s$  statt  $\beta$  die linke Seite von (73) gleich

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m u_r u_s \int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-3+r+s}}{(1+x)^{\alpha+\beta}} dx = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha-2+r+s) \Gamma(\beta+2-r-s)}{\Gamma(\alpha+\beta)} u_r u_s$$

ist. Wegen  $\alpha - 2 > -2$  und  $\beta + 2 > 2m$  folgt also aus Satz 7 mit  $\alpha - 2$  statt  $\alpha$  und  $\beta + 2$  statt  $\beta$ , mit Rücksicht auf  $\alpha + \beta > 0$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1}}{(1+x)^{\alpha+\beta}} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{r-1} \right)^2 dx \\ \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha-1+m) \Gamma(\beta+2-2m)}{\Gamma(\alpha+\beta)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\alpha+\beta-r}{\beta+2-m-r} \\ = \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha-1+m) \Gamma(\beta+2-2m)}{\Gamma(\alpha+\beta+1-m) \prod_{r=1}^{m-1} (\beta+2-m-r)} u_m^2, \end{aligned}$$

womit (73) bewiesen ist.

**Satz 16.** Für  $\alpha > 0$  und  $\beta > 2m - 2$  ist

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1}}{(1+x)^{\alpha+\beta}} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha) \Gamma(\beta+1-m)}{\Gamma(\alpha+\beta+1-m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+r)} u_m^2. \quad (74)$$

<sup>1)</sup> Man vergl. etwa N. NIELSEN, Handbuch der Theorie der Gammafunktion, S. 134, Formel (4).

*Bemerkung.* Satz 16 mit  $\alpha=1$  und mit  $\alpha-1$  statt  $\beta$  gibt für  $\alpha > 2m-1$

$$\int_0^{\infty} \frac{\left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2}{(1+x)^{\alpha}} dx \equiv \frac{u_m^2}{m(\alpha-m)}.$$

*Beweis.* Wir können Formel (72) mit  $\alpha+2m-r-s$  statt  $\alpha$  und  $\beta-2m+r+s$  statt  $\beta$  anwenden, da nach den Voraussetzungen  $\alpha+2m-r-s > 0$  und  $\beta-2m+r+s > 0$  ( $r=1, 2, \dots, m, s=1, 2, \dots, m$ ) sind. Daher ist

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1}}{(1+x)^{\alpha+\beta}} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx &= \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m u_r u_s \int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1+2m-r-s}}{(1+x)^{\alpha+\beta}} dx \\ &= \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+2m-r-s) \Gamma(\beta-2m+r+s)}{\Gamma(\alpha+\beta)} u_r u_s. \end{aligned}$$

Aus  $\beta-2m > -2$  und  $\alpha+2m > 2m$  folgt, dass man Satz 7 mit  $\beta-2m$  statt  $\alpha$  und  $\alpha+2m$  statt  $\beta$  anwenden kann; es gilt also, mit Rücksicht auf  $\alpha+\beta > 0$ ,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1}}{(1+x)^{\alpha+\beta}} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx \\ \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\beta+1-m) \Gamma(\alpha)}{\Gamma(\alpha+\beta)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\alpha+\beta-r}{\alpha+m-r} = \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha) \Gamma(\beta+1-m)}{\Gamma(\alpha+\beta+1-m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+r)} u_m^2; \end{aligned}$$

sodass (74) hiermit bewiesen ist.

**Satz 17.** Für positive  $\alpha$  und  $\beta$  ist

$$\left. \begin{aligned} \int_0^1 x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{r-1} \right)^2 dx \\ \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha-1+m) \Gamma(\beta-1+m)}{\Gamma(\alpha+\beta-2+2m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+\beta-3+m+r)} u_m^2 \end{aligned} \right\} \dots (75)$$

*Bemerkung.* Für  $\alpha=\beta=1$  folgt

$$\int_0^1 \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{r-1} \right)^2 dx \equiv \frac{\{(m-1)!\}^4}{(2m-1)!(2m-2)!} u_m^2 \dots (76)$$

Wir betrachten jetzt das Integral

$$\int_a^b \left( \sum_{r=1}^m v_r y^{r-1} \right)^2 dy, \dots (77)$$

wo  $v_1, v_2, \dots, v_m$ ,  $a$  und  $b$  reelle Zahlen sind mit  $b \geq a$ .



Die Transformation

$$y = (b-a)x + a$$

führt das Integral (77) über in

$$(b-a) \int_0^1 \left\{ \sum_{r=1}^m v_r \left( (b-a)x + a \right)^{r-1} \right\}^2 dx.$$

Hierauf können wir Ungleichung (76) anwenden, wenn u. a.  $u_m = (b-a)^{m-1} v_m$  gesetzt wird; es folgt dann

$$\int_0^1 \left\{ \sum_{r=1}^m v_r \left( (b-a)x + a \right)^{r-1} \right\}^2 dx \geq \frac{\{(m-1)!\}^4 (b-a)^{2(m-1)}}{(2m-1)!(2m-2)!} v_m^2,$$

also, wegen  $b \geq a$

$$\int_a^b \left( \sum_{r=1}^m v_r y^{r-1} \right)^2 dy \geq \frac{\{(m-1)!\}^4 (b-a)^{2m-1}}{(2m-1)!(2m-2)!} v_m^2.$$

Dieses Resultat hat auch Herr O. BOTTEMA <sup>1)</sup> gefunden.

*Beweis.* Wegen  $a-2+r+s > 0$  ( $r=1, 2, \dots, m$ ,  $s=1, 2, \dots, m$ ) und  $\beta > 0$  gilt

$$\begin{aligned} \int_0^1 x^{a-1} (1-x)^{\beta-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{r-1} \right)^2 dx &= \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m u_r u_s \int_0^1 x^{a-3+r+s} (1-x)^{\beta-1} dx \\ &= \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(a-2+r+s) \Gamma(\beta)}{\Gamma(a+\beta-2+r+s)} u_r u_s. \end{aligned}$$

Da weiter  $a+\beta-2 > a-2 > -2$  ist, kann man Satz 9 mit  $a-2$  statt  $a$  und  $a+\beta-2$  statt  $\beta$  anwenden; mit Rücksicht auf  $\beta > 0$  folgt somit

$$\begin{aligned} \int_0^1 x^{a-1} (1-x)^{\beta-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{r-1} \right)^2 dx &\geq \frac{(m-1)! \Gamma(a-1+m) \Gamma(\beta)}{\Gamma(a+\beta-2+2m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\beta-1+r}{a+\beta-3+m+r} \\ &= \frac{(m-1)! \Gamma(a-1+m) \Gamma(\beta-1+m)}{\Gamma(a+\beta-2+2m) \prod_{r=1}^{m-1} (a+\beta-3+m+r)} u_m^2, \end{aligned}$$

womit (75) bewiesen ist.

<sup>1)</sup> Wiskundige Opgaven, Veertiende Deel, Vierde Stuk (1929), S. 342, Vraagstuk CLXX.

**Satz 18.** Für positive  $\alpha$  und  $\beta$  ist

$$\int_0^1 x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx \equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha) \Gamma(\beta+m-1)}{\Gamma(\alpha+\beta+m-1) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+r)} u_m^2. \quad (78)$$

*Bemerkung.* Im Spezialfall mit  $\alpha = \beta = 1$  gilt also

$$\int_0^1 \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx \equiv \frac{u_m^2}{m^2}.$$

*Beweis.* Die linke Seite von (78) ist wegen  $\alpha + 2m - r - s > 0$  ( $r = 1, 2, \dots, m$ ,  $s = 1, 2, \dots, m$ ) und  $\beta > 0$

$$\sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m u_r u_s \int_0^1 x^{\alpha+2m-r-s-1} (1-x)^{\beta-1} dx = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m \frac{\Gamma(\alpha+2m-r-s) \Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha+\beta+2m-r-s)} u_r u_s.$$

Wegen  $\alpha + \beta + 2m > \alpha + 2m > 2m$  kann man Satz 10 anwenden mit  $\alpha + 2m$  statt  $\alpha$  und  $\alpha + \beta + 2m$  statt  $\beta$ ; mit Rücksicht auf  $\beta > 0$  folgt hieraus also

$$\begin{aligned} \int_0^1 x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \left( \sum_{r=1}^m u_r x^{m-r} \right)^2 dx &\equiv \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha) \Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha+\beta-1+m)} u_m^2 \prod_{r=1}^{m-1} \frac{\beta-1+r}{\alpha+m-r} \\ &= \frac{(m-1)! \Gamma(\alpha) \Gamma(\beta-1+m)}{\Gamma(\alpha+\beta-1+m) \prod_{r=1}^{m-1} (\alpha+r)} u_m^2, \end{aligned}$$

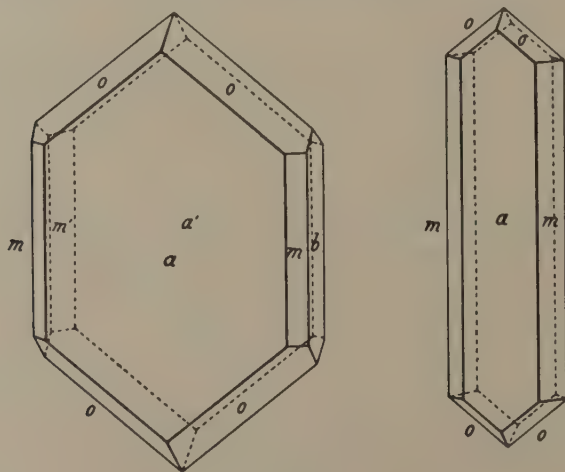
sodass (78) bewiesen ist.

**Chemistry.** — *The Crystalstructure of Nitrogen-tetrasulphide and Tetrahydro-nitrogen-tetrasulphide.* By F. M. JAEGER and J. E. ZANSTRA.

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

§ 1. *Nitrogen-tetrasulphide*:  $N_4S_4$  was discovered by SOUBEIRAN <sup>1)</sup>, and later-on studied by different authors <sup>2)</sup>. SCHENCK <sup>3)</sup> determined its molecular weight as corresponding to the formula:  $N_4S_4$ ; BERTHELOT and VIEILLE <sup>4)</sup> measured its heat of decomposition. It is a crystalline substance, which is a strongly *endothermic* compound and accordingly highly explosive; its production is accompanied by a considerable negative heat-effect:  $Q = -128000$  calories per gramme-molecule. It can be prepared in several ways, for instance by the interaction of  $SCl_2$  or  $SOCl_2$  and  $NH_3$ . In the pure state the colour of the crystalline substance is pale yellow or orange-yellow; it can be recrystallised from several organic solvents. It readily volatilizes at  $135^\circ C.$  and, according to SCHENCK, melts at  $178^\circ C.$

The *nitrogen-tetrasulphide* was dissolved in benzene; on slow evaporation at room-temperature, small orange-yellow and very brilliant crystals were obtained, showing the forms pictured in the figure 1.



*Fig. 1. Nitrogen - tetrasulphide.*

<sup>1)</sup> E. SOUBEIRAN, *Ann. de Chim. et Phys.*, (2), **67**, (1838), 71, 96.

<sup>2)</sup> A review of the literature is given in the paper of O. RUFF and E. GEISEL, *Ber. d. d. chem. Ges.*, **37**, (1904), 1575.

<sup>3)</sup> R. SCHENCK, *Ann. der Chemie*, **290**, (1896), 176.

<sup>4)</sup> M. BERTHELOT and P. VIEILLE, *Comp. rend. Paris*, **96**, (1883), 214.

*Rhombic-bipyramidal* <sup>1)</sup>).

The axial ratio was determined at :  $a : b : c = 1.039 : 1 : 0.842$ , — values which are in good agreement with those calculated from the results of the X-ray-examination :  $a : b : c = 1.0472 : 1 : 0.8512$ .

*Forms observed* :  $a = \{100\}$ , predominant, larger than  $b = \{010\}$ , which is often absent ;  $m = \{110\}$ , yielding good reflections ;  $o = \{111\}$ , small, but easily measurable. The shape of the crystals is elongated parallel to the  $c$ -axis and tabular parallel to  $\{100\}$ .

<i>Angular values:</i>	<i>Observed:</i>	<i>Calculated:</i>
$a : m = (100) : (110) =^* 46^\circ 6'$	—	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =^* 63 36$	—	—
$b : m = (010) : (110) = 43 50$	43° 54'	
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 88 0$	87 48	
$a : o = (100) : (111) = 58 20$	58 12 $\frac{1}{2}$	
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) = 66 30$	66 23	
$b : o = (010) : (111) = 56 42$	56 48 $\frac{1}{2}$	
$m : o = (110) : (111) = 40 30$	40 33	

No distinct cleavability was observed.

On  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  and  $\{110\}$  a rectangular extinction occurs. The crystals are dichroïtic : on  $\{100\}$  and  $\{110\}$  : yellow, for vibrations parallel to the  $c$ -axis ; orange, for those perpendicular to this direction. The plane of the optical axes seems to be parallel to  $\{001\}$  ; evidently the apparent angle of the optical axes is only small.

The specific gravity of the crystals at 18° C. was determined at : 2.23.

§ 2. In the first place a number of powder-spectrograms were prepared after HULL-DEBIJE's method, copper- $\alpha$ - and  $\beta$ -radiation being used at a tension of 50000 Volts. The results are tabulated in Tables I and II ; the data in Table II are the mean values of the measurements of *five* different spectrograms. They showed a great number of lines : in using a camera of 57.2 mm. radius, no less than 144 lines were present on the photographs obtained.

Evidently we have to deal here with a structure derived from the simple orthorhombic lattice, the elementary cell of which contains : 16 sulphur-, and 16 nitrogen-atoms. Its parameters approximately are :  $a_0 = 8.76 \text{ \AA}$  ;  $b_0 = 8.44 \text{ \AA}$  ; and  $c_0 = 7.11 \text{ \AA}$ .

<sup>1)</sup> We never found any indication of a monoclinic symmetry, as NICKLES, Ann. de Chim. et Phys., (3), 32, (1851), 420, suggested.

TABLE I.  
Powder-Spectrogram of Nitrogen-tetrasulphide:  $N_4S_4$ .

No. of Line:	$2l$ in m.m.:	Estim. Intens.:	Wave-length $\lambda$ :	Angle $\theta$ :	$\sin^2 \theta$ (observed):	$\sin^2 \theta$ (calculated):	Indices ( $hkl$ ):
1	22.0	2	$\alpha$	$5^\circ 25'$	0.0089	0.0083	(010)
2	27.0	5	$\alpha$	$6 \ 46$	0.0139	0.0117	(001)
3	29.0	5+	$\alpha$	$7 \ 15$	0.0159	0.0160	(110)
4	33.7	3	$\alpha \ (\beta)$	$8 \ 26$	0.0215	0.0200 or 0.0194 or 0.0226	(011) . (101) . (111)
5	38.0	10	$\alpha$	$9 \ 34$	0.0276	0.0277	(111)
6	40.6	9	$\alpha$	$10 \ 10$	0.0312	0.0308	(200)
7	42.9	3+	$\alpha \ (\beta)$	$10 \ 45$	0.0348	0.0332 or $\beta$ : 0.0345	(020) : $\beta$ : (201)
8	48.1	5-	$\alpha$	$12 \ 3$	0.0436	0.0425	(201)
9	50.6	1	$\beta$	$12 \ 39$	0.0489	0.0511	(112)
10	52.0	3	$\alpha$	$13 \ 1$	0.0507	0.0508	(211)
11	58.3	6	$\alpha$	$14 \ 36$	0.0635	0.0628	(112)
12	59.1	2	$\alpha \ (\beta)$	$14 \ 48$	0.0652	0.0640 or 0.0632	(220) . (202) . (310)
13	62.1	2-	$\alpha$	$15 \ 50$	0.0735	0.0694 or 0.0747	(300) . (030)
14	64.8	10	$\alpha$	$16 \ 13$	0.0780	0.0776 or 0.0777	(202) . (310)
15	68.6	4	$\alpha$	$17 \ 11$	0.0873	0.0876	(122)
16	72.6	1	$\alpha$	$18 \ 11$	0.0974	0.0940 or 0.1024	(131) . (320)
17	75.9	3	$\alpha$	$19 \ 0$	0.1060	0.1055	(230)
18	77.9	3-	$\alpha$	$19 \ 30$	0.1114	0.1107	(222)
19	79.4	5-	$\alpha$	$19 \ 53$	0.1157	0.1142 or 0.1161	(321) . (302)
20	80.5	5	$\alpha$	$20 \ 9$	0.1187	0.1214 or 0.1171 or 0.1212	(032) . (231) . (113)
21	82.1	3+	$\alpha$	$20 \ 33$	0.1232	0.1244 or 0.1233	(312) . (400)
22	83.8	3	$\alpha$	$20 \ 59$	0.1282	0.1291	(132)
23	87.2	4	$\alpha$	$21 \ 49$	0.1381	0.1360 or 0.1384	(203) . (023)
24	90.0	4	$\alpha$	$22 \ 32$	0.1468	0.1432; 0.1461 or 0.1441	(411) . (123) . (213) . (330)
25	92.6	5	$\alpha$	$23 \ 11$	0.1550	0.1557 or 0.1564	(331) . (420)
26	95.0	4	$\alpha$	$23 \ 48$	0.1628	0.1635	(240)
27	96.8	4	$\alpha$	$24 \ 14$	0.1685	0.1692 or 0.1700	(223) . (402)
28	100.1	5	$\alpha$	$25 \ 4$	0.1795	0.1799	(033)
29	101.6	4	$\alpha$	$25 \ 26$	0.1844	0.1828	(313)
30	104.8	2	$\alpha$	$26 \ 14$	0.1954	0.1876 or 0.1909	(133) . (332) . (014)
31	106.8	2	$\alpha$	$26 \ 44$	0.2024	0.2030	(114)
32	108.8	2	$\alpha$	$27 \ 15$	0.2098	0.2074 or 0.2077	(050) . (323)
33	111.7	2	$\alpha$	$27 \ 58$	0.2199	0.2191	(051)
34	115.4	2	$\alpha$	$28 \ 54$	0.2335	0.2280	(124)
35	117.2	1	$\alpha$	$29 \ 17$	0.2393	0.2376 or 0.2382	(413) . (250)
36	119.5	2	$\alpha$	$29 \ 55$	0.2487	0.2456 or 0.2488 or 0.2499	(143) . (342) . (251) . (512)
37	121.6	2	$\alpha$	$30 \ 27$	0.2568	0.2559	(440)
38	122.8	2	$\alpha$	$30 \ 45$	0.2614	0.2616 or 0.2619	(423) . (152)
39	123.9	3	$\alpha$	$31 \ 1$	0.2655	0.2672 or 0.2688	(530) . (243)



TABLE I (Continued).  
Powder-Spectrogram of Nitrogen-tetrasulphide:  $N_4S_4$ .

No. of Line:	$2l$ in m.M.:	Estim. Intens.:	Wave-length $\lambda$ :	Angle $\theta$ :	$\sin^2 \theta$ (observed):	$\sin^2 \theta$ (calculated):	Indices ( $hkl$ ):
40	125.2	2	$\alpha$	31° 21'	0.2707	0.2725	(522)
41	126.7	2	$\alpha$	31 44	0.2768	0.2772	(600)
42	130.9	1	$\alpha$	32 47	0.2932	0.2925	(234)
43	133.3	4	$\alpha$	33 23	0.3028	0.3027	(442)
44	137.2	1	$\alpha$	34 21	0.3184	0.3181 or 0.3198	(161) . (044)
45	139.6	2	$\alpha$	34 57	0.3284	0.3275 or 0.3309	(144) . (523)
46	142.2	2	$\alpha$	35 37	0.3391	0.3369 or 0.3411	(541) . (261)
47	143.5	2	$\alpha$	35 56	0.3444	0.3423 or 0.3435	(451) . (253) . (424)
48	144.2	2	$\alpha$	36 37	0.3474	0.3506	(244)
49	146.4	2	$\alpha$	36 40	0.3563	0.3563 or 0.3572	(225) . (622)
50	148.5	2	$\alpha$	37 11	0.3653	0.3636 or 0.3669	(631) . (035)
51	150.7	2	$\alpha$	37 44	0.3745	0.3720 ; 0.3746 ; 0.3762 ; 0.3773	(542) . (533) . (135) . (262) . (700)
52	155.3	2	$\alpha$	38 51	0.3935	0.3944 or 0.3948	(054) . (325)
53	157.8	2	$\alpha$	39 31	0.4049	0.4021 ; 0.4039 or 0.4065	(154) . (063) . (070)
54	160.8	1	$\alpha$	40 16	0.4178	0.4155	(623) . (170) . (071)
55	163.2	1	$\alpha$	40 50	0.4275	0.4286 or 0.4292	(106) . (016)
56	166.5	2	$\alpha$	41 41	0.4424	0.4430	(444)
57	178.2	2	$\alpha$	44 38	0.4936	0.4932 or 0.4943	(515) . (164) . (345)
58	185.0	1	$\alpha$	46 19	0.5230	0.5234	(326)
59	189.6	2	$\alpha$	47 29	0.5433	0.5441	(406)
60	194.4	1	$\alpha$	48 41	0.5641	0.5613 or 0.5690	(146) . (355)
61	201.5	2	$\alpha$	50 28	0.5948	0.5969	(644)
62	204.7	1	$\alpha$	51 16	0.6085	0.6089	(464)
63	209.2	1	$\alpha$	52 23	0.6275	0.6283	(056)
64	213.5	2	$\alpha$	53 28	0.6456	0.6466	(526)
65	215.9	2	$\alpha$	54 19	0.6598	0.6591	(256)
66	220.0	1	$\alpha$	55 5	0.6724	0.6717	(654)
67	225.0	1	$\alpha$	56 21	0.6930	0.6922	(555)
68	228.4	1	$\alpha$	57 12	0.7066	0.7064	(616)
69	230.8	1	$\alpha$	57 54	0.7176	0.7141	(465)
70	246.0	1	$\alpha$	61 41	0.7750	0.7769	(655)
71	259.7	1	$\alpha$	65 2	0.8218	0.8208	(556)
72	274.0	1	$\alpha$	68 35	0.8667	0.8682	(665)

Radius of Camera: 57.2 m.M. Exposure: 50 m. Amp. hours.

Wave-Length:  $\lambda_\alpha = 1.540 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_\beta = 1.388 \text{ \AA}$ .

Quadratic Equation:

$$\sin^2 \theta = 0.007701 \cdot h^2 + 0.008296 \cdot k^2 + 0.011691 \cdot l^2 \quad \dots \quad (\alpha)$$

$$\sin^2 \theta = 0.006272 \cdot h^2 + 0.006757 \cdot k^2 + 0.009521 \cdot l^2 \quad \dots \quad (\beta)$$

Parameters of the Lattice:

$$a_0 = 8.76 \text{ \AA}; \quad b_0 = 8.44 \text{ \AA}; \quad c_0 = 7.11 \text{ \AA}.$$

Specific Weight: 2.23; calc.: 2.32. The elementary cell contains  $N_{16}S_{16}$ .

Simple orthorhombic lattice.

TABLE II.  
Five Powder-Spectrograms of Nitrogen-tetrasulphide  $N_4S_4$ .

No. of Line:	$2l$ in m.m.:	Estim. Intens.:	Wave-length $\lambda$ :	Angle $\theta$ :	$\sin^2 \theta$ (observed):	$\sin^2 \theta$ (calculated):	Indices ( $hkl$ ):
1	22.6	4+	$\alpha$	$7^\circ 18'$	0.0161	0.0160	(110)
2	26.3	1	$\beta$	8 29	0.0218	0.0200; 0.0225	$\alpha$ : (011); $\beta$ : (111)
3	29.2	9	$\alpha$	9 25	0.0268	0.0277	(111)
4	31.4	7	$\alpha$	10 8	0.0309	0.0308	(200)
5	33.2	1	$\alpha$	10 43	0.0346	0.0332	(020)
6	36.3	2	$\alpha$	11 43	0.0412	0.0409; 0.0425	(120) . (201)
7	39.5	1	$\alpha$	12 44	0.0486	0.0511	(112)
8	40.6	2	$\beta$	13 6	0.0514	0.0509	(211)
9	44.6	6	$\alpha$	14 23	0.0617	0.0628	(112)
10	45.6	5	$\alpha$	14 43	0.0645	0.0640	(220)
11	49.7	10	$\alpha$	16 2	0.0763	0.0766	} (030) . (202) or (310)
12	50.5	10	$\alpha$	16 17	0.0786	0.0766	
13	52.9	2	$\alpha$	17 4	0.0861	0.0876	(122)
14	55.8	1	$\alpha$	18 0	0.0955	0.0940	(131)
15	59.7	2	$\alpha$	19 16	0.1089	0.1055	(230)
16	62.7	3+	$\alpha$	20 13	0.1194	0.1171	(231) . (400)
17	66.7	3	$\alpha$	21 31	0.1345	0.1349; 0.1360	(401) . (203)
18	69.9	3	$\alpha$	22 33	0.1471	0.1461; 0.1492	(123) . (322)
19	73.3	7	$\alpha$	23 39	0.1609	0.1635	(240)
20	75.7	2	$\alpha$	24 25	0.1709	0.1692; 0.1701	(223) . (402)
21	78.3	2	$\alpha$	25 16	0.1822	0.1828	(313)
22	80.0	1	$\alpha$	25 49	0.1897	0.1876; 0.1907	(133) . (332)
23	82.5	2	$\alpha$	26 37	0.2007	0.2008; 0.2030	(510) . (114)
24	85.8	2	$\alpha$	27 41	0.2158	0.2151	(150)
25	90.6	2	$\alpha$	29 14	0.2385	0.2382; 0.2392	(250) . (502)
26	93.8	2	$\alpha$	30 16	0.2540	0.2542; 0.2559	(052) . (440)
27	96.0	3	$\alpha$	30 58	0.2647	0.2672	(530)
28	98.6	2	$\alpha$	31 49	0.2779	0.2772	(600)

TABLE II (Continued).  
Five Powder-Spectrograms of Nitrogen-tetrasulphide  $N_4S_4$ .

No. of Line:	$2l$ in m.M.:	Estim. Intens.:	Wave-length $\lambda$ :	Angle $\theta$ :	$\sin^2 \theta$ (observed):	$\sin^2 \theta$ (calculated):	Indices ( $hkl$ ):
29	100.8	3	$\alpha$	32° 32'	0.2892	0.2884; 0.2889 or 0.2895	(351) . (601) . (324)
30	103.8	3	$\alpha$	33 29	0.3044	0.3031; 0.3064	(433) . (513) . (160)
31	107.8	2	$\alpha$	34 49	0.3260	0.3253; 0.3254 or 0.3275	(352) . (052) . (144)
32	111.7	1	$\alpha$	36 2	0.3460	0.3454	(062)
33	114.4	2	$\alpha$	36 55	0.3608	0.3612; 0.3616	(443) . (305)
34	117.7	1	$\alpha$	37 59	0.3788	0.3773; 0.3796	(700) . (452) . (504) . (361)
35	124.1	2	$\alpha$	40 2	0.4138	0.4128; 0.4147 or 0.4155	(524) . (362) . (170) . (405)
36	128.8	1	$\alpha$	41 33	0.4399	0.4369	(116)
37	132.0	1	$\alpha$	42 35	0.4579	0.4571; 0.4567	(633) . (642)
38	138.1	2	$\alpha$	44 33	0.4922	0.4931; 0.4934	(515) . (164)
39	143.0	1	$\alpha$	46 8	0.5198	0.5177; 0.5180	(454) . (525)
40	146.0	1	$\alpha$	47 6	0.5366	0.5379	(562)
41	150.2	1	$\alpha$	48 28	0.5603	0.5613	(146)
42	172.0	1	$\alpha$	55 29	0.6789	0.6782	(564)

Radius of Camera: 44.4 m.M. Exposure: 50 m. Amp. hours.

Wave-Length:  $\lambda_\alpha = 1.540 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_\beta = 1.388 \text{ \AA}$ .

Quadratic Equation:

$$\sin^2 \theta = 0.0077 \cdot h^2 + 0.008296 \cdot k^2 + 0.01169 \cdot l^2 \quad \dots \dots \dots (\alpha)$$

$$\sin^2 \theta = 0.00627 \cdot h^2 + 0.006757 \cdot k^2 + 0.00952 \cdot l^2 \quad \dots \dots \dots (\beta)$$

Parameters of the Lattice:

$$a_0 = 8.76 \text{ \AA}; b_0 = 8.44 \text{ \AA}; c_0 = 7.11 \text{ \AA}.$$

Specific Weight: 2.23; calc.: 2.32. The simple orthorhombic cell contains 16 S-, and 16 N-Atoms.

§ 3. A number of rotation-spectrograms were prepared, — the crystals consecutively being rotated about their  $a$ -,  $b$ - and  $c$ -axes, — with the purpose of determining the identity-distances  $I_a$ ,  $I_b$  and  $I_c$ . In these experiments the  $\alpha$ - and  $\beta$ -radiation from a copper-anticathode was used; the spectrograms were analysed according to BERNAL's method.

The distances  $I_a$ ,  $I_b$ , and  $I_c$  thus obtained were corrected by means of oscillation-spectrograms (BRAGG) on (100), (010), (111) and (110), — calcite being used for the purpose of comparison.

From the rotation-spectrograms, the following values were deduced :  $I_a = 8.87 \text{ \AA}$ ;  $I_b = 8.47 \text{ \AA}$ ;  $I_c = 7.21 \text{ \AA}$ ; a rotation-spectrogram round [110] gave :  $I_{(110)} = 12.02 \text{ \AA}$ .

The BRAGG-spectrogram on (100) gave a second order spectrum from which  $d_{(100)}$  was calculated to be :  $4.44 \text{ \AA}$ . On (010) a third and a fifth order spectrum were observed, giving  $d_{(010)} = 8.47 \text{ \AA}$ . In the same way on (110) a second order spectrum was found, from which  $d_{(110)}$  was calculated at :  $6.03 \text{ \AA}$ . The BRAGG-spectrogram on (111) gave :  $d_{(111)} = 4.64 \text{ \AA}$ , while, for a first order spectrum the calculated value would be :  $4.67 \text{ \AA}$ .

From all this, the exact identity-distances appear to be :

$$I_a = 8.87 \text{ \AA}; \quad I_b = 8.47 \text{ \AA} \quad \text{and} \quad I_c = 7.2 \text{ \AA}.$$

As the volume of the elementary cell is, therefore, equal to  $540.94 \text{ \AA}^3$ , and its weight :  $1202.5.10^{-24}$  grammes, it must contain a mass equal to that of 4 molecules  $N_4S_4$ .

Hence for  $\alpha$ -Cu-radiation, the true quadratic equation becomes :

$$\sin^2\theta = 0.007536 \cdot h^2 + 0.008265 \cdot k^2 + 0.01140.1^2.$$

As to the question, whether the 4 molecules of  $N_4S_4$  are, as such, really present within the elementary cell, we can remark already here, that this is highly probable indeed. *Nitrogen-tetrasulphide* has a low melting-point ( $178^\circ \text{ C.}$ ) and readily sublimates ( $135^\circ \text{ C.}$ ) ; these facts indicate that the linkage of the components within the lattice is not a very strong one, so that the supposition that an ionic lattice is present here, can beforehand be rejected. If the *sulphur*-atoms are represented, according to BRAGG's views, as spheres of about  $2.18 \text{ \AA}$  diameter and the *nitrogen*-atoms as such of a diameter of  $1.4 \text{ \AA}$ , — the total volume of these 32 spheres would be about :  $109.8 \text{ \AA}^3$ , — which is only about  $1/5$  of the volume of the elementary cell. This fact convincingly demonstrates, that the contents of the cell cannot be closely-packed ; and it also makes it probable, that there are separate molecules present in it, which are located at rather great distances from each other.

#### § 4. Analysis of the rotation-spectrograms.

##### A. Rotation-spectrogram about [100].

(Time of Exposure : 16 m. Amp. hours, at 40000 Volts ; angle of oscillation :  $(30^\circ + 30^\circ)$ ) The image showed a principal spectrum and four accessory spectra. The following reflections <sup>1)</sup> (only for  $\alpha$ -Cu-radiation) were observed :

*Principal Spectrum* : (011) ; \*(021) ; \*(022) ; (013) ; (041) ; (042) ; (051) or (024) ; (052) ; (005) ; (044) ; (054) ; (045) or (006) ; (064).

<sup>1)</sup> The reflections indicated by \* are the most intensive ones.

1<sup>st</sup> Accessory Spectrum : (111); (121); (112); (122); (113); (141); (142); (114); (143); (152); (160); \*(162); (170) or (163); (145); (164); (173).

2<sup>nd</sup> Accessory Spectrum : (211); (221); (212); (231); (232); (240); (204); (250); (243); (260); (253); \*(262); (235); (254); (271); (245) or (206).

3<sup>d</sup> Accessory Spectrum : \*(310); (311); (302); \*(312); \*(330); \*(322); \*(303); (313); (340); (333); (350); (324); (352); (305); (361); (335); (354); (345) or (306); (316).

4<sup>th</sup> Accessory Spectrum : (411); \*(420); \*(421); \*(412); (430); (403); (432); (441) or (423); (442) or (433); (450); (405); (462); (435); (454); (445) or (406).

### *B. Rotation-Spectrogram about [010].*

Exposure and angle of oscillation as previously mentioned.

The image showed a principal and four accessory spectra.

*Principal Spectrum* : (200); (300); (402); (403); (304); (205); (404); (602); (504); (006); (405); (603).

1<sup>st</sup> Accessory Spectrum : (211); \*(310) or (212); (312); (213) or (411); (412); (014) or (510); (114); (214); (015) or (513); (612); (215); (514); (415) or (711).

2<sup>nd</sup> Accessory Spectrum : (220); (022); (221); (222); (320); (023); (322); \*(420); (223); (422); (425); (524); (424); (620); (520); (025); (522); (225); (523); (622); (623); (026); (620); (722).

3<sup>d</sup> Accessory Spectrum : (131); (230); (032); (231); (330); (232); \*(331); \*(332); (233); (431); (134); (432); (234); (530); (035); (531); (532); (334); (434); (235); (533); (534); (631); (632); (633).

4<sup>th</sup> Accessory Spectrum : (141); (240); (241); (042); (242); (340); (043); \*(243); (342); (144); (442); \*(244); (344); \*(443); (541); \*(542); (045); (543); (245); (444); (640); (642); (644); (742).

### *C. Rotation-Spectrogram about [001].*

Exposure and oscillation-angle as indicated above.

The very beautiful photogram showed a principal spectrum and three accessory spectra.

*Principal Spectrum* : (110); (220); (300); \*(310) or \*(030); (130); (230); \*(400); (040); (330); (240); (430); \*(340); (150); (520); (250); (440); (530); \*(600) or \*(350); (160); (450) or (260); \*(360); (710); (550); (720); (460) or (170); (270); (730); (650) or (370); (560); (700); (180); (830).

1<sup>st</sup> Accessory Spectrum : \*(111); \*(201); (121); \*(221); (301); (311); (131); (321); (231); (401); \*(041); \*(331); (421); (241); (341); (151); (521); (251); (441); (531); \*(601) or \*(351); (611); (061); (161); (541); (451) or (261); (361); (711); (551); (721) and (641); (461) or (171); (731) or (271); (801) or (371); (561); (701); (181).



2<sup>nd</sup> Accessory Spectrum :  $\ast(112)$ ;  $\ast(202)$ ;  $\ast(022)$ ;  $(212)$ ;  $(122)$ ;  $(222)$ ;  $(302)$ ;  $(312)$  or  $(032)$ ;  $(132)$ ;  $(322)$ ;  $\ast(232)$ ;  $(402)$ ;  $(412)$ ;  $\ast(042)$ ;  $(332)$ ;  $(422)$ ;  $(242)$ ;  $(432)$ ;  $(052)$ ;  $(342)$ ;  $(152)$ ;  $(522)$ ;  $(252)$ ;  $(442)$ ;  $(532)$ ;  $(602)$  or  $(352)$ ;  $(612)$ ;  $(062)$ ;  $(622)$ ;  $(162)$ ;  $(542)$ ;  $(452)$ ;  $(612)$ ;  $(262)$ ;  $(632)$ ;  $(362)$ ;  $(712)$ ;  $(552)$ ;  $(722)$ ;  $(072)$ ;  $(642)$ ;  $(462)$ ;  $(172)$ ;  $(272)$ ;  $(732)$ ;  $(652)$ ;  $(372)$ ;  $(802)$ ;  $(562)$ ;  $(702)$ .

3<sup>d</sup> Accessory Spectrum :  $\ast(113)$ ;  $(203)$ ;  $(023)$ ;  $(213)$ ;  $(123)$ ;  $\ast(313)$ ;  $\ast(033)$ ;  $(133)$ ;  $\ast(323)$ ;  $(233)$ ;  $(403)$ ;  $\ast(043)$ ;  $(333)$ ;  $(423)$ ;  $\ast(243)$ ;  $(503)$ ;  $(433)$ ;  $(343)$ ;  $(153)$ ;  $(523)$ ;  $(443)$ ;  $(533)$ ;  $(603)$  or  $(353)$ ;  $(613)$ ;  $(063)$ ;  $(163)$ ;  $(453)$ ;  $(263)$ ;  $(633)$ ;  $(363)$ ;  $(713)$ ;  $(553)$ ;  $(463)$ ;  $(173)$ ;  $(733)$ ;  $(273)$ .

§ 5. The difficulty of determining the real structure of this substance is much greater than in the case of  $H_4N_4S_4$ , because, — as may be seen from the previous data, — there are almost no typical extinctions, but, on the contrary, all kinds of reflections appear to occur. The only certain indication is the fact, that on  $\{100\}$  the even order reflections are more intensive than the odd ones. Moreover, as the  $X$ -ray-spectrograms of  $N_4S_4$  and of  $H_4N_4S_4$  have not much in common, it is unfeasible directly to compare the two structures, even if the orientation of the crystals be altered by a suitable interchange of the axes  $a$  and  $c$ .

The characteristic reflections  $(o\ k\ l)$ ,  $(h\ o\ l)$  and  $(h\ k\ o)$  observed, systematically arranged, are the following: (see the table on page 791).

From these reflections it follows that the structure has the symmetry of the space-group  $V_H^1$ . Its symmetry is such, that the edges of the elementary cell, the three perpendiculars in the centres of its limiting planes and the intersections of these with the planes perpendicular through each pair of the three perpendiculars just mentioned, are all binary rotatory axes; while all the planes previously indicated are mirror-planes of the structure. Furthermore, as the diffracting power of the *sulphur*-atoms is about twice as strong as that of the *nitrogen*-atoms, it is clear, that the position of the  $S$ -atoms must first be established, because the diffraction-effects observed will, — in first instance, — be dominated by the configuration of these atoms within the elementary cell. All tentatives to fill up the cell by means of "plane rings", — as would be suggested by the usual chemical formula, — proved to be *unsuccessful* for the explanation of the observed intensities; and exactly the same appeared to be the case with  $H_4N_4S_4$ .

In the space-group  $V_H^1$  eight one-fold places are possible; the other 8  $S$ -atoms would then have to be distributed over less symmetrical positions. As the  $S$ -atoms have about the same function in the structure, it is highly improbable that such an arrangement would really occur. As the group  $V_H^1$  does not possess any sixteen-fold positions, neither the 4  $S$ -atoms of the same molecule, nor all 4 molecules within the cell can, from the structural point of view, be quite identical. Therefore, the 4  $S$ -atoms in the molecule

I. $a = 0$ .						
(010)	(020)	(030)	(040)	*(050)	(060)	(070)
(011)	*(021)	*(031)	(041)	(051)	(061)	(071)
(012)	*(022)	(032)	*(042)	(052)	(062)	(072)
(013)	*(023)	*(033)	*(043)	(053)	(063)	
(014)	(024)	*(034)	(044)	(054)	(064)	
(015)	(025)	(035)	(045)			
(016)	(026)					
$k=1$	$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$	$k=6$	$k=7$
II. $b = 0$ .						
(001)	(002)	*(003)	*(004)	(005)	(006)	(007)
*(101)	(102)	*(103)	*(104)	(105)	(106)	
(201)	*(202)	*(203)	(204)	(205)	(206)	
*(301)	*(302)	*(303)	(304)	(305)	(306)	
(401)	(402)	(403)	(404)	(405)	(406)	
(501)	*(502)	(503)	(504)			
*(601)	(602)	(603)				
(701)	(702)	(703)				
(801)	(802)					
$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	$l=5$	$l=6$	$l=7$
III. $c = 0$ .						
*(100)	*(200)	(300)	*(400)	(500)	(600)	(700)
(110)	*(210)	*(310)	(410)	*(510)	*(610)	(710)
*(120)	*(220)	(320)	*(420)	(520)	*(620)	(720)
(130)	(230)	*(330)	(430)	(530)	*(630)	(730)
(140)	(240)	(340)	(440)	*(540)	(640)	
(150)	(250)	(350)	(450)	(550)	(650)	
(160)	(260)	*(360)	(460)	(560)		
(170)	(270)	(370)				
$h=1$	$h=2$	$h=3$	$h=4$	$h=5$	$h=6$	$h=7$

are either not identically placed, or the orientation of the 4 molecules within the cell is not identical; it is also possible, that both conditions are simultaneously fulfilled.

On the faces  $\{100\}$  and  $\{010\}$  the first order reflections are rather weak; but this is not the case on the face  $\{001\}$ , although its reflections in general show only feeble intensities. The  $\{001\}$ -planes of the structure seem to be only loosely packed, but in the direction of the  $c$ -axis there seem to be many parameters. This can be expected, if the  $c$ -axis has the direction of a binary symmetry-axis of each molecule  $N_4S_4$ . As the even order reflections on  $\{100\}$  are strong, we can suppose that the planes  $\{100\}$  also contain atoms, which have no parameters with respect to the  $a$ -axis:  $(020)$  is weak,  $(220)$  and  $(420)$  are strong,  $(620)$  is weak;  $(002)$  is weak,  $(202)$  is strong,  $(402)$  is weak; etc.

It is worth remarking that the reflections  $(030)$  and  $(050)$  on the  $b$ -axis are strong, but  $(040)$  is only feeble. This can be explained, if atoms are present in the direction of the  $b$ -axis which are shifted with respect to each other over about  $0.33 \cdot I_b$ . Although the distances  $I_a$  and  $I_b$  appear to be rather analogous in size, the arrangement of the atoms along these two axes must, however, be different, as follows from the intensities of the reflections on the  $\{100\}$ - and  $\{010\}$ -planes.

Although two- and eight-fold positions cannot be excluded when attributing a suitable place to the atoms within the cell, — we have preferred the *fourfold* positions, — in analogy to what seems to occur in the case of  $H_4N_4S_4$ , where there is much more certainty about the real positions of the atoms.

The parameters  $u, v, w$  of these places have the general symbols <sup>1)</sup>:

$$\begin{array}{ll} 1. \quad 0 \, v_1 w_1; \, 0 \, \bar{v}_1 \bar{w}_1; \, 0 \, v_1 \bar{w}_1; \, 0 \, \bar{v}_1 w_1. & 3. \quad \frac{1}{2} \, v_3 w_3; \, \frac{1}{2} \, \bar{v}_3 \bar{w}_3; \, \frac{1}{2} \, v_3 \bar{w}_3; \, \frac{1}{2} \, \bar{v}_3 w_3. \\ 2. \quad u_2 0 \, w_2; \, \bar{u}_2 0 \, \bar{w}_2; \, u_2 0 \, \bar{w}_2; \, \bar{u}_2 0 \, w_2. & 4. \quad u_4 \frac{1}{2} w_4; \, \bar{u}_4 \frac{1}{2} \bar{w}_4; \, u_4 \frac{1}{2} \bar{w}_4; \, \bar{u}_4 \frac{1}{2} w_4. \end{array}$$

and

$$\begin{array}{ll} 1. \quad 0 \, v_5 w_5; \, 0 \, \bar{v}_5 \bar{w}_5; \, 0 \, v_5 \bar{w}_5; \, 0 \, \bar{v}_5 w_5. & 3. \quad \frac{1}{2} \, v_7 w_7; \, \frac{1}{2} \, \bar{v}_7 \bar{w}_7; \, \frac{1}{2} \, v_7 \bar{w}_7; \, \frac{1}{2} \, \bar{v}_7 w_7. \\ 2. \quad u_6 0 \, w_6; \, \bar{u}_6 0 \, \bar{w}_6; \, u_6 0 \, \bar{w}_6; \, \bar{u}_6 0 \, w_6. & 4. \quad u_8 \frac{1}{2} w_8; \, \bar{u}_8 \frac{1}{2} \bar{w}_8; \, u_8 \frac{1}{2} \bar{w}_8; \, \bar{u}_8 \frac{1}{2} w_8. \end{array}$$

A fairly good agreement of the observed and calculated intensities <sup>2)</sup> is obtained (Fig. 2), if the following parameters are attributed to the different atoms:

To the 16 S-atoms:

$$\begin{array}{ll} 0; \, v_1 = 0.13; \, w_1 = 0.15. & \frac{1}{2}; \, v_3 = 0.33; \, w_3 = 0.15. \\ u_2 = 0.16; \, 0; \, w_2 = 0.25. & u_4 = 0.38; \, \frac{1}{2}; \, w_4 = 0.25. \end{array}$$

<sup>1)</sup> R. W. G. WYCKHOFF, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Groups, CARNEGIE-PUBL., Washington, (1922), p. 59.

<sup>2)</sup> The calculation was only extended to the reflections designed in Fig. 2. as, for the higher order reflections and more complicated symbols the uncertainties become too great. The topography of the atoms in this structure can, therefore, only have the character of an approximation, but evidently of a fairly good one.

To the 16 *N*-atoms :

$$0; v_5 = 0.08; w_5 = 0.30. \quad \frac{1}{2}; v_7 = 0.40; w_7 = 0.30.$$

$$u_6 = 0.10; 0; w_6 = 0.10. \quad u_8 = 0.42; \frac{1}{2}; w_8 = 0.10.$$

and the corresponding negative numbers, as expressed by the general symbols for the equivalent positions of each set mentioned above.

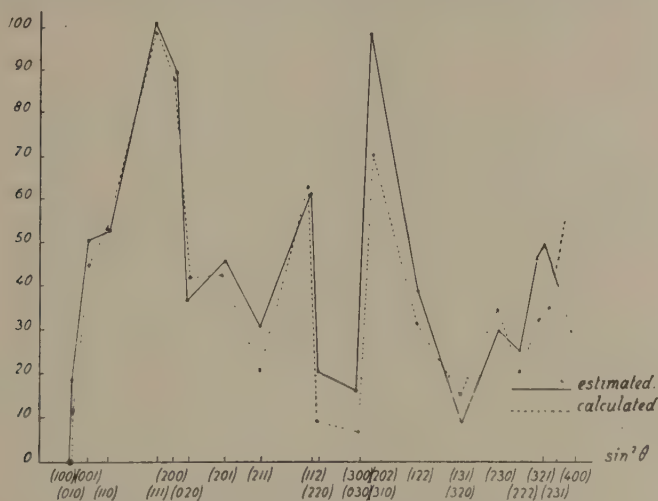


Fig. 2. Estimated and Calculated Intensities of the Diffraction-Lines of Nitrogen-tetrasulphide.

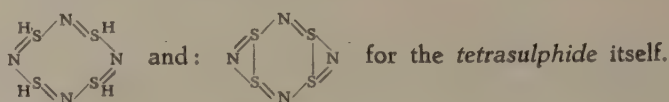
For the faces with more complicated symbols the agreement is less good, because the intensities observed are often the superposition of those of several planes whose diffraction-lines in the powder-spectrograms practically coincide.

The symmetry of each molecule  $N_4S_4$  is  $C_{2v}$ ; they are distributed within the elementary cell in such a way that the planes (100) and (010) are the symmetry-planes of each molecule and the *c*-axis is their binary symmetry-axis. There are 8 molecules placed on the edges of the cell which are parallel to the *c*-axis, and at some distance of the corners of the cell, — in total representing 2 molecules per cell; and two molecules are situated within the cell which are turned over  $90^\circ$  about their binary axis with respect to the first mentioned ones, while their top- and lower ends are interchanged in such a way, that the molecules become symmetrically placed with respect to the central mirror-plane, which is parallel to (001). The molecules, therefore, have the shape of polar, pyramidal arrangements, containing the four *S*-atoms in a kind of distorted tetrahedral configuration, and the four *N*-atoms in a similar, but not identical one, which is turned through  $90^\circ$  with respect to that of the *S*-atoms. Fig. 5 A can give some idea about this particular shape of the molecule, when seen along the *c*-axis.

The atoms in these molecules are much more closely packed than in the case of  $H_4N_4S_4$ ; if, — when the substance is melted, — they eventually might lose their polar binary axis, the rearrangement of the molecule then occurring would perhaps lead to a still closer and more completely tetrahedral packing of the atoms. It seems, however, very improbable, that in melting the substance, this configuration would be completely lost under formation of a "plane" ring-structure, — as, up to this moment, it was supposed to be present, as a consequence of purely chemical evidence and argumentation (see § 6).

## II. Tetrahydro-Nitrogen-Tetrasulphide: $H_4S_4N_4$ .

§ 6. This substance was prepared by MEUWSEN<sup>1)</sup> in *Munich* by the reduction of a solution of the *tetrasulphide*:  $N_4S_4$  in benzene by means of an alcoholic solution of  $SnCl_2$ . The same product seems already to have been obtained by WÖLBLING<sup>2)</sup> in 1908; in contrast to  $N_4S_4$  itself, it is a *colourless* substance, insoluble in most solvents, with the exception of alcohol, acetone, pyridine and piperidine. At  $100^\circ$  C. it becomes yellow and at  $145^\circ$  C. it is decomposed into ammonia and a red solution, probably consisting of sulphur in  $N_4S_4$ . Saponification by means of sodiumhydroxide yields ammonia and thiosulphate. The fact that LECHER's reaction<sup>3)</sup> gives a positive result and that, on treating it with formaldehyde, a compound:  $(NS \cdot CH_2 \cdot OH)_4$  is generated, led MEUWSEN to the conclusion, that the hydrogen-atoms are directly linked to the sulphur-atoms. From the other fact that 16 atoms of bromine are taken up during the decomposition of the compound, he concludes that the sulphur in this compound is tetravalent, and that, therefore, a cyclic linkage of the nitrogen- and sulphur-atoms is proved, according to the formulae:



At first sight it might appear that the slow saponification of  $N_4S_4$  with water, in the way observed by FORDOS and GÉLIS<sup>4)</sup>:



indicates, that three of the sulphur-atoms have a somewhat different function from the fourth one, — although no such a difference does manifest

<sup>1)</sup> A. MEUWSEN, Ber. d. d. chem. Ges., **62**, (1930), 1959.

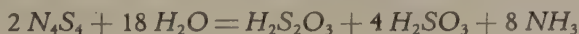
<sup>2)</sup> H. WÖLBLING, Z. f. anorg. Chem., **57**, (1908), 281.

<sup>3)</sup> H. LECHER and W. SIEFKEN, Ber. d. d. chem. Ges., **59**, (1927), 2600.

<sup>4)</sup> M. J. FORDOS and A. GÉLIS, Compt. rend. Paris. **31**, (1850), 702; Ann. de Chim. et Phys., (3). **32**, (1851), 391 260. About the cyclic formula for  $N_4S_4$ , conf. O. RUFF and E. GEISEL, loco cit., and the literature in ABEGG's Handbuch d. Anorg. Chem. **3**, 111, J. VON BRAUN, (1907), p. 101, etc.



itself in a number of other reactions of this substance. As Dr. MEUWSEN, however, in a private communication pointed out to us, this is *not* the case, because the *trithionate* is not formed as a primary, but only as a *secondary* reaction-product, according to the successive reactions:



and:



The second reaction is a most probable one, according to the investigations of FÖRSTER (Zeits. f. anorg. Chem., **157**, (1926), 45); and from these facts it, therefore, must be concluded, that the reaction observed by FORDOS and GÉLIS does *not* furnish any evidence against the equivalence of the four S-atoms in  $N_4S_4$ . The compound is a typically unsaturated one; it can take up 4 and even 6 atoms of bromine, to form well crystallised addition-products. RUFF and GEISEL only obtained as reduction-products:  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S_2O_4$ , S and  $H_2S$ ; but MEUWSEN and WÖLBLING first succeeded in obtaining the *tetrahydro*-derivative just mentioned.

MEUWSEN now considers this reaction-product:  $H_4N_4S_4$ , as the *cyclic nitrile* of four molecules of the *sulphoxylic acid*:  $H \cdot SO_2H$ , and the *tetra-sulphide*:  $N_4S_4$  itself as the *cyclic nitrile* of two molecules of *bisulphinic acid*:  $HO_2S \cdot SO_2H$ ; in this way  $H_4S_4N_4$  becomes analogous to *hydro-cyanic acid*:  $HCN$ , and  $N_4S_4$  to *dicyan*:  $C_2N_2$ .

§ 7. At our request Dr. MEUWSEN kindly put a small quantity of the

reductionproduct at our disposal, as well as some little crystals obtained from diluted alcohol. The crystals deposited from a dilute alcoholic solution were very small, thin colourless plates, which appeared to be soft and plastic, because of the presence of gliding planes parallel to the face {100}. The crystals (Fig. 3), however, yielded very sharp reflections, so that their crystalform could fairly well be determined.

The crystals are *orthorhombic*, and apparently have the symmetry of the *bipyramidal* class. The axial ratio was found to be:

$$a : b : c = 1.8202 : 1 : 1.1723 ;$$

calculated from the X-ray-measurements, it is:

$$a : b : c = 1.7869 : 1 : 1.1582,$$

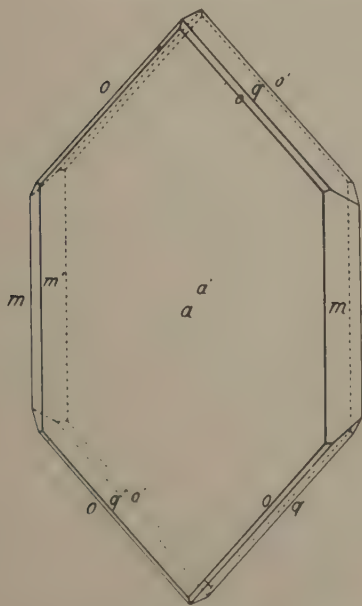


Fig 3. Tetrahydro. Nitrogen tetrasulphide

which, — in connection with the small size of the measured crystals and the inevitable inaccuracies of the goniometric measurements, — can be considered as a fairly good agreement.

As we shall see afterwards, it rather would be advisable in this case to interchange the directions of the *a*-, and the *c*-axis, because by adopting the original orientation of the  $N_4S_4$ -crystals previously described, such an interchange in the case of the *tetrahydro*-derivative would give a more direct evidence of the close relationships between the atomic structures of the two compounds considered.

*Forms observed*:  $a = \{100\}$ , mostly predominant, yielding very sharp images;  $m = \{110\}$ , also very well reflecting;  $o = \{111\}$ , although narrow, yet giving beautiful reflections;  $q = \{011\}$ , still narrower than *o* and yielding duller images. The habitus is that of hexagonally bordered, thin plates parallel to  $\{100\}$ , with a strong elongation in the direction of the *c*-axis. The angular values occasionally varied about  $30'$ .

<i>Angular Values:</i>	<i>Observed:</i>	<i>Calculated:</i>
$a : m = (100) : (110) =^*$	$61^\circ \quad 13$	—
$a : o = (100) : (111) =^*$	$67 \quad 19$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$57 \quad 34$	$57^\circ \quad 34'$
$o : q = (111) : (011) =$	$22 \quad 41$	$22 \quad 41$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$89 \quad 27$	$89 \quad 10$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$143 \quad 28$	$143 \quad 13$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$98 \quad 58$	$99 \quad 4$
$m : o = (110) : (111) =$	$36 \quad 32$	$36 \quad 47$

The plane of the optical axes is most probably parallel to  $\{010\}$ .

A distinct cleavability was not observed, but perhaps it is parallel to  $\{100\}$ ; this face is also a gliding-plane of the crystals, which are easily smeared out in this direction.

The specific weight of the crystals at  $20^\circ$  C. was found to be : 1.88.

§ 8. Using a *copper*-anticathode, rotation-spectrograms were made by subsequently rotating the crystals round the *c*-, *a*- and *b*-axis. The identity-distances thus obtained, were improved by means of oscillation-spectrograms according to BRAGG <sup>1)</sup>, on the face  $\{100\}$ , *calcite* being used as a standard-material for evaluating the right distance  $d_{(100)} = 6.04 \text{ \AA}$ . The exact values *I*, therefore, are :  $I_c = 7.86 \text{ \AA}$ ;  $I_a = 12.08 \text{ \AA}$  and  $I_b = 6.76 \text{ \AA}$ .

From the volume :  $639.2 \text{ \AA}^3$  of the elementary cell and the molecular weight :  $310.36.10^{-24}$  Gr., it follows that this cell contains a mass :  $H_{16}S_{16}N_{16}$ ; the calculated density of the crystals is : 1.942.

<sup>1)</sup> The spectrogram showed a second and a fourth order spectrum, the last being more intensive than the first.

Rotation-spectrograms were made by rotating the crystals over an angle of  $60^\circ$  ( $30^\circ$  to both sides), with an exposure of 36—40 m. Amp. hours.

1. The spectrogram round [001] showed a splendid, completely symmetrical image, with more than 260 spots distributed over a principal and four accessory spectra. The images ( $\alpha$ -radiation only) observed were:

*Principal spectrum:*  $** (020)$ ;  $*(400)$ ; (320); (510); (420); (520);  $** (040)$ ; (810); (050); (640); (550); (10.2.0); (260).

*First Acc. Spectrum:*  $** (011)$ ; (121); (321);  $*(031)$  or (421); (601); (431); (041) or (711); (821); (541); (351).

*Second Acc. Spectrum:*  $*(012)$ ;  $** (202)$  or (112);  $** (022)$ ; (322);  $*(512)$  or (422);  $*(602)$ ; (042) or (712); (342); (352); (922).

*Third Acc. Spectrum:* (113);  $*(123)$ ; (323); (513); (033);  $*(603)$ ; (433); (043) or (713); (823); (353); (453) or (10.03); (553).

*Fourth Acc. Spectrum:*  $*(304)$ ;  $*(314)$ ;  $*(414)$ ;  $*(504)$ ; (514) or (424); (524); (044) or (714); (344); (634); (814).

$$I_c = 7.86 \text{ \AA}.$$

Evidently the 2<sup>nd</sup> and 4<sup>th</sup> accessory spectra are more intense than the odd ones; also the principal spectrum shows very intensive images.

2. The rotation-spectrogram round [100] was also very well developed and symmetrically built, showing small, but sharp spots. (Exposure: 40 m. Amp. hours; copper-radiation; angle of oscillation:  $(30^\circ + 30^\circ) = 60^\circ$ ; more than 300 images).

$I_a = 12.08 \text{ \AA}$ . The symbols of the  $\alpha$ -images are:

*Principal Spectrum:* (002);  $** (012)$ ;  $*(022)$ ; (013);  $*(030)$ ; (004);  $*(024)$  and (033); (042) and (015); (034); (025) and (043); (050);  $*(016)$  and (035); (053); (054) and (061).

*First Acc. Spectrum:* (121); (103);  $*(122)$ ; (130); (133); (141); (142) and (115); (134); (125); (150); (106) and (151); (126); (107).

*Second Acc. Spectrum:* only two different images:  $** (212)$  and (242); and (215).

*Third Acc. Spectrum:*  $** (311)$ ; (321); (322); (330); (323); (333); (340); (341); (342) and (315); (334); (325); (350); (306) and (351); (316); (344) and (352); (326); (353); (345).

*Fourth Acc. Spectrum:*  $** (411)$ ;  $** (412)$ ; (403); (422);  $*(430)$ ; (423);  $** (404)$ ; (433); (442) and (415); (425) and (443);  $** (406)$  and (451); (445); (436).

*Fifth Acc. Spectrum:* (512); (521); (522); (530); (523); (533); (541); (542) and (515); (534); (525) and (543); (506) and (551); (544) and (552); (526).

*Sixth Acc. Spectrum:*  $*(602)$ ; (622); (613).

Also here the spectra of even order were distinctly more intensive than those of odd order.

3. The rotation-spectrogram about [010] was a very good one, showing a principal and three accessory spectra.

$I_b = 6.76 \text{ \AA}$ . The  $\alpha$ -images observed were :

*Principal Spectrum* :  $^{**}(102)$ ;  $^{*}(202)$ ;  $^{*}(302)$ ; (501); (502); (403) and (600); (204);  $^{*}(404)$ ; (504) and (205); (900);  $^{*}(605)$ ; (007); (207) and (904); (307); (805) and (11.0.1).

*First Acc. Spectrum* :  $^{**}(011)$ ;  $^{**}(112)$ ; (212); (312); (013);  $^{*}(213)$ ; (412) and (510);  $^{**}(413)$  and (610);  $^{**}(612)$ ;  $^{*}(711)$ ; (414) and (613); (514) and (215); (713) and (812); (515) and (911); (216) and (912);  $^{*}(615)$ ; (10.1.1); (017); (317); (815) and (11.1.1); (417) and (11.1.2).

*Second Acc. Spectrum* :  $^{**}(121)$ ;  $^{*}(022)$ ;  $^{**}(122)$ ; (420); (322);  $^{**}(023)$ ;  $^{**}(223)$ ; (422) and (520);  $^{*}(323)$ ;  $^{**}(522)$ ;  $^{*}(423)$  and (620); (622);  $^{*}(721)$ ;  $^{*}(025)$  and (722); (524) and (225); (325); (723) and (822);  $^{*}(724)$ ;  $^{*}(625)$ ;  $^{*}(027)$ .

*Third Acc. Spectrum* : (132);  $^{**}(332)$ ; (033);  $^{*}(233)$ ; (432) and (530); (531); (333);  $^{*}(630)$  and (433);  $^{*}(632)$ ; (731); (434) and (633); (035) and (732); (534) and (235);  $^{*}(831)$ ; (733) and (832); (930); (734);  $^{*}(635)$ .

The analysis of the spectrograms was made according to BERNAL's graphical method.

§ 9. Powderspectrograms were obtained with *copper*-, and with *iron*-radiation: (see Tables III and IV)

TABLE III.  
Powder-Spectrogram of  $H_4 N_4 S_4$ .

No. of Line:	$2l$ in m.M.:	Estim. Intens.:	Wave-length $\lambda$ :	Angle $\theta$ :	$\sin^2 \theta$ (observed):	$\sin^2 \theta$ (calculated):	Indices ( $hkl$ ):
1	29.12	3	$\alpha$	$7^\circ 17'$	0.0161	0.0162	(200)
2	34.44	4	$\alpha$	8 37	0.0224	0.0226	(011)
3	41.35	2	$\beta$	10 22	0.0324	0.0314	(002) or (211)
4	45.95	10	$\alpha$	11 35	0.0403	0.0384 or 0.0388	(002) or (211)
5	53.26	6+	$\alpha$	13 20	0.0532	0.0519 or 0.0548	(020) or (202)
6	56.06	1	$\alpha$	14 2	0.0588	0.0560	(120)
7	58.45	5	$\alpha$	14 38	0.0638	0.0650	(400)
8	62.91	3	$\alpha$	15 45	0.0737	0.0747 or 0.0752	(401) or (302)
9	67.97	4	$\alpha$	17 1	0.0857	0.0876	(411)
10	71.24	4	$\alpha$	17 50	0.0938	0.0929	(122)

TABLE III (Continued).  
Powder-Spectrogram of  $H_4N_4S_4$ .

No. of Line:	$2l$ in m.M.:	Estim. Intens.:	Wave-length $\lambda$ :	Angle $\theta$ :	$\sin^2 \theta$ (observed):	$\sin^2 \theta$ (calculated):	Indices ( $hkl$ ):
11	74.35	1	$\alpha$	18° 37'	0.1019	0.1001	(013)
12	79.02	3	$\alpha$	19 47	0.1146	0.1145 or 0.1162	(510) or (213)
13	83.30	1	$\alpha$	20 52	0.1269	0.1272	(322)
14	87.30	1	$\alpha$	21 52	0.1387	0.1366	(313) and (123)
15	92.20	2	$\alpha$	23 5	0.1537	0.1547 or 0.1535	(004) or (520)
16	94.80	2	$\alpha$	23 44	0.1620	0.1631 or 0.1650	(521), (331) or (413)
17	103.50	1	$\alpha$	25 55	0.1910	0.1915 or 0.1901	(431) or (304)
18	105.95	1	$\alpha$	26 32	0.1995	0.2015	(620)
19	120.20	1	$\alpha$	30 6	0.2515	0.2504 or 0.2510	(142) or (720)

Radius of Camera: 57.2 m.M. Exposure: 80 m. Amp. hours.

Wave-length:  $\lambda_\alpha = 1.540 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_\beta = 1.388 \text{ \AA}$ .

Quadratic Equation:

$$\sin^2 \theta = 0.004063 \cdot h^2 + 0.012982 \cdot k^2 + 0.009671 \cdot l^2 \quad (\alpha)$$

$$\sin^2 \theta = 0.003300 \cdot h^2 + 0.010546 \cdot k^2 + 0.007856 \cdot l^2 \quad (\beta)$$

Parameters of the Lattice:

$$a_0 = 12.08 \text{ \AA}; b_0 = 6.76 \text{ \AA}; c_0 = 7.86 \text{ \AA}.$$

Specific Weight: 1.94. Simple rhombic lattice: 4 molecules pro elem. cell.

TABLE IV.  
Powder-Spectrogram of  $H_4N_4S_4$ .

No. of Line:	$2l$ in m.M.:	Estim. Intens.:	Wave-length $\lambda$ :	Angle $\theta$ :	$\sin^2 \theta$ (observed):	$\sin^2 \theta$ (calculated):	Indices ( $hkl$ ):
1	36.6	3	$\alpha$	9° 10'	0.0254	0.0257	(200)
2	38.7	1	$\beta$	9 42	0.0284	0.0292	(011)
3	43.6	6	$\alpha$	10 54	0.0357	0.0357	(011)
4	46.8	1	$\alpha$	11 43	0.0412	0.0409	(201)
5	51.5	1	$\beta$	12 54	0.0498	0.0497	(002) and (211)
6	53.9	1	$\beta$	13 20	0.0545	0.0501	(102)
7	56.7	8	$\alpha$	14 12	0.0602	0.0611 and 0.0614	(002) and (211)
8	59.2	9—	$\alpha$	14 49	0.0654	0.0675	(102)



TABLE IV (Continued).  
Powder-Spectrogram of  $H_4 N_4 S_4$ .

No. of Line:	$2l$ in m.M.:	Estim. Intens.:	Wave-length: $\lambda$ :	Angle $\theta$ :	$\sin^2 \theta$ (observed):	$\sin^2 \theta$ (calculated):	Indices ( $hkl$ ):
9	67.0	4	$\alpha$	16° 47'	0.0834	0.0821	(020)
10	68.0	4+	$\alpha$	17 1	0.0856	0.0869	(202)
11	70.9	2	$\alpha$	17 45	0.0929	0.0885 or 0.0971	(120) or (021)
12	74.2	4	$\alpha$	18 35	0.1016	0.1028	(400)
13	79.8	3	$\alpha$	19 58	0.1166	0.1181	(401)
14	86.4	3	$\alpha$	21 38	0.1359	0.1386	(411)
15	90.6	3	$\alpha$	22 41	0.1487	0.1469	(122)
16	94.0	1	$\alpha$	23 32	0.1594	0.1581	(013)
17	100.8	2	$\alpha$	25 14	0.1818	0.1811 or 0.1838	(510) or (213)
18	106.9	1	$\alpha$	26 46	0.2028	0.2011	(322)
19	110.9	1	$\alpha$	27 46	0.2170	0.2159 or 0.2161	(313) or (123)
20	118.4	1		29 39	0.2447	0.2446	(004)
21	122.3	1	$\alpha$	30 37	0.2594	0.2580	(331) or (413)
22	124.0	1	$\alpha$	31 3	0.2660	0.2651	(014)
23	133.0	3	$\alpha$	33 18	0.3014	0.3004 or 0.3028	(304) or (431)
24	136.6	2	$\alpha$	34 13	0.3162	0.3187	(620)
25	139.8	1	$\alpha$	35 0	0.3290	0.3267 or 0.3288	(024) or (133)
26	143.7	1	$\alpha$	35 59	0.3452	0.3453	(530)
27	157.6	2	$\alpha$	39 28	0.4041	0.4028 or 0.4052	(015) or (504)
28	160.9	1	$\alpha$	40 17	0.4181	0.4153 or 0.4161	(242) or (630)
29	165.8	1	$\alpha$	41 31	0.4394	0.4401	(305)
30	176.1	1	$\alpha$	44 6	0.4843	0.4851	(405)
31	214.3	1	$\alpha$	53 42	0.6496	0.6508	(053)
32	221.0	1	$\alpha$	55 20	0.6765	0.6760	(444)

Radius of Camera: 57.2 m.M. Exposure: 40 m. Amp. hours.

Wave-Length:  $\lambda_\alpha = 1.9366 \text{ \AA.}$ ;  $\lambda_\beta = 1.7527 \text{ \AA.}$

Quadratic Equation:

$$\sin^2 \theta = 0.006425 \cdot h^2 + 0.020531 \cdot k^2 + 0.015293 \cdot l^2 \dots \dots \dots (\alpha)$$

$$\sin^2 \theta = 0.005266 \cdot h^2 + 0.01683 \cdot k^2 + 0.012534 \cdot l^2 \dots \dots \dots (\beta)$$

Parameter of the Lattice:  $a_0 = 12.08 \text{ \AA.}$ ;  $b_0 = 6.76 \text{ \AA.}$ ;  $c_0 = 7.86 \text{ \AA.}$

Specific Weight: 1.94. The cell contains 4 molecules  $H_4 N_4 S_4$ ; simple rhombic lattice.

§ 10. From all these data we can deduce the following survey of the intensities of the most important diffraction-images; the triplets indicated between brackets: ( ) are those that have the intensity = zero; they are, therefore, *absent*. Triplets indicated with \*\* have very strong intensities, those with \* rather large ones, the other ones show only weak intensities.

I. $c = 0$ .					
(100)	* 200	(300)	** (400)	(500)	*600
(110)	(210)	(310)	(410)	510	*610
(120)	(220)	320	420	520	620
(130)	(230)	330	* 430	530	*630
(140)	(240)	340		(540)	640
150	(250)	350		550	
	260				
$h=1$	$h=2$	$h=3$	$h=4$	$h=5$	$h=6$

II. $a = 0$ .				
(010)	* 020	030	*040	050
**011	(021)	*031	041	(051)
* 012	*(022)	*032	042	(052)
* 013	*(023)	033	043	053
(014)	024	034	044	054
015	025	035		
* 016	026	036		
017	027			
$k=1$	$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$

III. $b = 0$ .						
(001)	*002	(003)	*004	005	006	007
(101)	*102	103	(104)	(105)	106	107
(201)	**202	(203)	204	(205)	(206)	207
* 301	*302	303	304	(305)	306	307
* 401	(402)	(403)	*404	(405)	* 406	
501	502	(503)	504	(505)	506	
601	*602	603	604	* 605	606	
* 701	702					
$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	$l=5$	$l=6$	$l=7$

Hence in this case, there are much more extinctions than in the case of  $N_4S_4$ .

The odd orders of (100) are also absent in the rotation-spectrograms; but the ninth order: (900) finally appears with a small intensity. This makes it probable that, — because also on {010} and {001} the odd order spectra are lacking or are only very weak in the higher orders, — the face {100} of the structure is centred, or *almost* centred, while in the direction of the *a*-axis a molecule is shifted along this axis over almost  $\frac{1}{2}a$ . These facts are corroborated by the circumstance, that, while (011) has a great intensity, (101) is absent; but (202) and (404) are very intensive, as well as (102), and that also (110) is absent. Of the four molecules in the elementary cell, two are in the same position; while the two molecules, the one of which is not in, but near to the centre of the face (100), the other one being shifted in the direction of the *a*-axis perpendicular to the centre of the face (100), over nearly  $\frac{1}{2}a$ , — must both have a different orientation from the other ones. Also the absence of the reflection (111) is in agreement with these views about the particular way of arrangement just explained.

Although certainly the structure of  $H_4N_4S_4$  is a "molecular" arrangement, we have, — exactly as in the case of  $N_4S_4$ , — *not* deduced this structure by considering the possible arrangement of these four (2 + 2) "molecules", but by considering the characteristic positions of the  $2 \times 8$  S-atoms and of the  $2 \times 8$  N-atoms themselves. The problem then is: to attribute such co-ordinates to these 32 atoms, as to account for the observed intensities of the diffraction-images  $\{h\ k\ l\}$ .

After the places of the 16 S-atoms and then those of the 16 N-atoms within the elementary cell are fixed in this way, it afterwards can be tried to find out, whether larger groups of them are so arranged, as to constitute "molecular" aggregates. Of course, chemical considerations can be of some use in this, as they may give us some indications about the way in which different atoms are linked to each other; but the agreement in purely geometrical respect must be the primary condition to be fulfilled.

The determination of the co-ordinates of the different atoms meets with serious difficulties also in this case.

If we take the bipyramidal symmetry for granted, then the structure only can have the symmetry of the space-group  $V_H^1$  formerly discussed.

Neither the attribution of the 16 atoms of the same kind to 16 one-fold positions, — which are not present, — nor that of placing them in 8 two-fold positions of the kinds allowable in this space-group <sup>1)</sup> can account for the particularities of the intensity-phenomena; neither of the relatively great intensity of (011), nor, — if the two-fold places recorded by

<sup>1)</sup> R. W. G. WYCKOFF, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Spacegroups, (1922), p. 59.

WYCKOFF <sup>1)</sup> under (i) to (l) be chosen, — of the peculiarities of the reflections on the faces (010) and (001).

However, such difficulties do not arise, if the 16 *S*-atoms and the 16 *N*-atoms are distributed over *four*-fold positions, and if the identity of the four molecules  $H_4N_4S_4$  are given up in so far, that to two of them another orientation is given than to the two others, — they, moreover, being shifted with respect to the others over a distance of almost  $\frac{1}{2}a$ . The shift cannot exactly be  $\frac{1}{2}a$ , because of the fact that the distances  $d_{(100)}$ ,  $d_{(010)}$ , and  $d_{(001)}$  appear only *approximately* halved, *not all* odd orders on the faces (100), (010), (001) being absent, although they are always very weak in comparison with the reflections of the second and fourth orders.

The calculation of the intensities was performed in the usual way, the diffractive power of the *N*- and the *S*-atoms being assumed proportional to their atomic numbers. Because of the symmetry, the term of the structural factor *S* containing the sinuses, is always = zero.

The best agreement of the calculated and observed intensities was obtained, when attributing to the different atoms the following values of the parameters *u*, *v*, and *w* in the general symbols :

$$\begin{array}{l|l} 1. u_1 v_1 \frac{1}{2}; \bar{u}_1 \bar{v}_1 \frac{1}{2}; u_1 \bar{v}_1 \frac{1}{2}; \bar{u}_1 \bar{v}_1 \frac{1}{2}. & 3. u_3 0 w_3; \bar{u}_3 0 w_3; u_3 0 \bar{w}_3; \bar{u}_3 0 \bar{w}_3. \\ 2. u_2 v_2 0; \bar{u}_2 \bar{v}_2 0; u_2 \bar{v}_2 0; \bar{u}_2 \bar{v}_2 0. & 4. u_4 \frac{1}{2} w_4; \bar{u}_4 \frac{1}{2} w_4; u_4 \frac{1}{2} \bar{w}_4; \bar{u}_4 \frac{1}{2} \bar{w}_4. \end{array}$$

and:

$$\begin{array}{l|l} 1. u_5 0 w_5; \bar{u}_5 0 w_5; u_5 0 \bar{w}_5; \bar{u}_5 0 \bar{w}_5. & 3. u_7 v_7 0; \bar{u}_7 \bar{v}_7 0; u_7 \bar{v}_7 0; \bar{u}_7 \bar{v}_7 0. \\ 2. u_6 \frac{1}{2} w_6; \bar{u}_6 \frac{1}{2} w_6; u_6 \frac{1}{2} \bar{w}_6; \bar{u}_6 \frac{1}{2} \bar{w}_6. & 4. u_8 v_8 \frac{1}{2}; \bar{u}_8 \bar{v}_8 \frac{1}{2}; u_8 \bar{v}_8 \frac{1}{2}; \bar{u}_8 \bar{v}_8 \frac{1}{2}. \end{array}$$

a. To the 16 *Sulphur*-atoms :

$$\begin{array}{ll} u_1 = 0.15; v_1 = 0.30; \frac{1}{2} & u_3 = 0.35; 0; w_3 = 0.18. \\ u_2 = 0.15; v_2 = 0.16; 0 & u_4 = 0.35; \frac{1}{2}; w_4 = 0.36 \end{array}$$

and the corresponding negative values, as denoted by the general symbols for the four equivalent positions of each set.

b. To the 16 *Nitrogen*-atoms :

$$\begin{array}{ll} u_5 = 0.15; 0; w_5 = 0.17 & u_7 = 0.35; v_7 = 0.20; 0. \\ u_6 = 0.15; \frac{1}{2}; w_6 = 0.33 & u_8 = 0.35; v_8 = 0.30; \frac{1}{2} \end{array}$$

and the corresponding negative values, as denoted by the general symbols mentioned above.

§ 11. Qualitatively the calculated intensities are sufficiently well in accordance with the observed ones in so far, that reflections of high intensity also appear as such amongst the calculated ones, while the extinctions or very weak reflections really obtain very small intensities. The ratio of the intensities is not so well expressed, — a fact, which for a good deal must be ascribed to the inexactness of their visual estimation. A shift

<sup>1)</sup> Ibidem, p. 59.

of some atoms over as little as  $0.02 \text{ \AA}$ , often causes a very considerable change of the intensity-ratio of some planes  $\{h k l\}$ .

Fig. 4 gives a graphical representation of the calculated (broken line) and of the observed (full line) intensities. With the exception of the still too small value of (102), the agreement is a fairly sufficient one, if the fact be taken into account, that no less than 16 parameters had to be determined and that a very small shift of one of the atoms causes considerable variations of the intensities.

Under these circumstances it seems to be a hopeless task to try further to improve the agreement between the calculated and the observed intensities by a continued change of the parameter-values, because the number of possible combinations is much too great for such an attempt. In every case the parameters mentioned seem to give a very fair approximation of the real ones.

The proper symmetry of the "molecular" aggregates  $H_4N_4S_4$  is  $C_{2v}$ ; they thus possess a binary axis parallel to the  $a$ -axis and two planes of symmetry passing through it, which symmetry-planes are parallel to the (010) and (001)-faces, and in which each time two  $S$ -atoms (or  $N$ -atoms) are situated in pairs. The *diameters* of the spheres representing the  $S$ - and

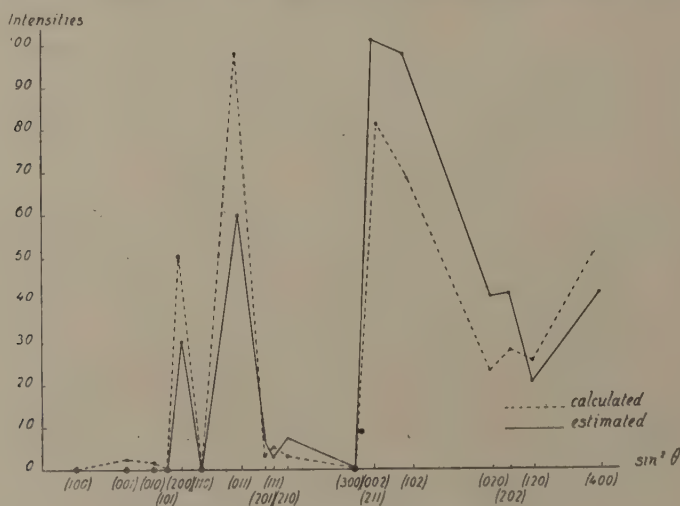


Fig. 4. Estimated and Calculated Intensities of the Diffraction Image of  $H_4N_4S_4$ .

$N$ -atoms in the structure are taken as :  $2.18 \text{ \AA}$  and  $1.4 \text{ \AA}$  respectively. Eight molecules are thus situated on the edges of the cell which are parallel to the  $a$ -axis, at some distances from the corners; and two molecules are placed within the cell, on the  $a$ -axis passing through the centres of the faces (100) and ( $\bar{1}00$ ), and they are shifted along this axis. The  $H$ -atoms (diameter;



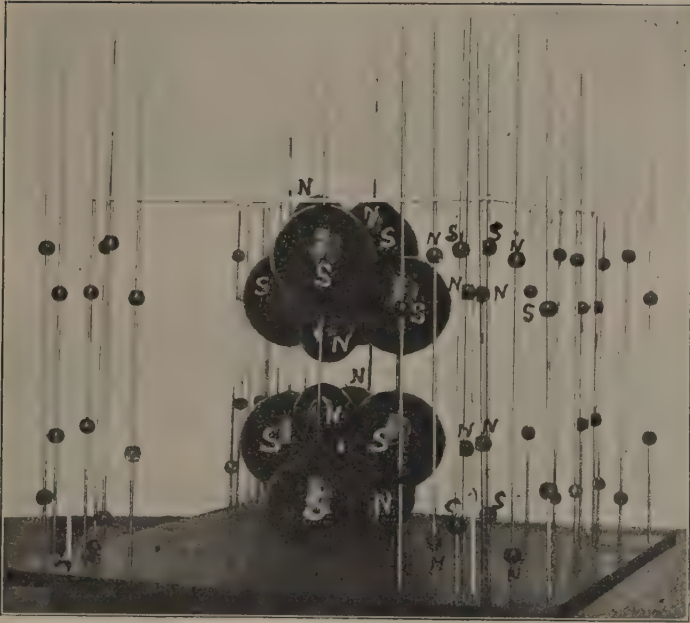


Fig. 5A. Configuration of Nitrogen tetrakisulphide



Fig. 5B. Configuration of Tetrahydronitrogen tetrakisulphide.

1.0 Å) are attached to the *S*-atoms ; but their places could not be accurately determined, because of their weak diffracting power. They are most probably situated in the direction of the *a*-axis, as this appears chiefly to be enlarged in comparison with the dimensions of the cell of  $N_4S_4$ . The orientation of the two sets of molecules  $H_4N_4S_4$  is such, that the one kind is, with respect to the other kind turned through an angle of  $90^\circ$  round the direction of the *a*-axis, while simultaneously the front- and backside of each molecule is interchanged. Both sets are *continued* throughout the whole structure by their repeatedly being reflected in the symmetry-planes parallel to (100) ; etc.

Evidently, also in this case, no "plane" cyclic structure is present within the molecule  $H_4N_4S_4$  : the usual chemical formula most probably gives only a rather rudimentary representation of the mutual positions of the atoms within the molecule, — although, of course, the stereometrical arrangement here determined, may not be assumed to be completely preserved, when the substance is brought into the liquid or the gaseous state. Most conspicuous is the fact, that by the introduction of the 4 *hydrogen*-atoms into the molecule  $N_4S_4$ , the two layers of  $(2S + 2N)$ -atoms are thrown farther apart than in the original molecule : also this fact makes it probable, that the hydrogen-atoms are really inserted into the molecule in the direction of the *a*-axis of  $H_4N_4S_4$  and attached to the *sulphur*-atoms.

The arrangement of the *sulphur*- and *nitrogen*-atoms in the individual molecules of  $N_4S_4$ , as seen in the direction of the *c*-axis, and that in the molecules of  $H_4N_4S_4$  as seen in the direction of the *a*-axis, is represented in

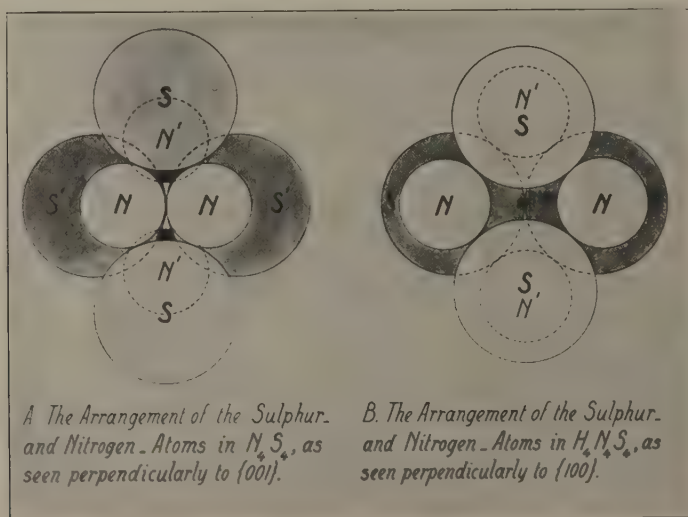


Fig. 6.

Fig. 5 A, respectively in Fig. 5 B for the purpose of comparison<sup>1)</sup>; moreover, in Fig. 6, this configuration is represented in projection on the faces (001) and (100) respectively.

Finally it may be remarked here, that the close relationship of the structures of  $N_4S_4$  and of  $H_4N_4S_4$  can more evidently be brought about by interchanging the directions of the  $a$ -, and of the  $c$ -axis in one of the two structures. It is then immediately seen, that the packing is looser in  $H_4N_4S_4$ , than it is in  $N_4S_4$ .

*Groningen, Laboratory for Inorganic and  
Physical Chemistry of the University.*

---

<sup>1)</sup> In these Figures, only the atoms of the two molecules which are situated *within* the interior part of the cell are fully represented by means of spheres of suitable dimensions; of the other two molecules only the *centres* of these spheres are indicated by means of coloured beads.

**Chemistry.** — *The Exact Measurement of the Specific Heats of Iridium and Ruthenium between 0° and 1604° C. and a Comparison of the Calorimetric Results obtained with the Elements of the Eighth Group of the Periodical System.* By F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM.

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

§ 1. In the present paper the results are published of our measurements of the specific heats of *iridium* and *ruthenium* in their dependence on the temperature. They form a completion of the data previously obtained<sup>1)</sup> in the case of the four other metals of the *platinum*-group, so that now a complete comparison becomes possible between the behaviour of all metals of the 8<sup>th</sup> group of the periodical system of the elements.

*Iridium.* This metal has a melting point<sup>2)</sup> of 2360° C.; its density in literature is given by values<sup>3)</sup> ranging from 22.4 to 22.8. From *X*-ray-measurements<sup>4)</sup> it follows, that *iridium* crystallizes in the cubic system, its lattice being the face-centred one, with  $a_0 = 3.823 \text{ \AA}$ , and with 4 atoms within its elementary cell. From this its true density is calculated to be  $d = 22.81$ .

About its specific heat (mean values) a series of data were given by VIOLE<sup>5)</sup> in 1879; however, these values appear to be too high and the slope of his  $c_p$ - $t$ -curve is too steep.

§ 2. *Apparatus; thermocouples.* In our measurements we used the new and much improved form of our calorimeter. By these improvements the apparatus, in the determination of its capacity, now yields results which do not differ more than 1 : 15000 of its value. A higher sensivity is unnecessary, as the temperature-measurements in the furnace are less accurate than this.

If  $t_B$  is the temperature (in degrees) of the waterbath surrounding the calorimeter, and if  $E$  is the electromotive force of the total series of 60 thermocouples, — then:  $(t - t_B) = 4.1325 \cdot 10^{-4} \cdot E - 1.375 \cdot 10^{-10} \cdot E^2$ . This equation is valid, when  $t_B$  is at least 19° C. and does not surpass 25° C.

<sup>1)</sup> F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM, *Proceed. R. Acad. Amsterdam*, **33**, (1930), 462; **34**, (1931), 85; *Recueil des Trav. d. Chim. Pays-Bas*, **47**, (1928), 513.

<sup>2)</sup> F. MYLIUS and R. DIETZ, *Ber. d. d. chem. Ges.*, **31**, (1899), 3188; H. VON WARTENBERG, *Ber. d. phys. Ges.*, **12**, (1910), 121.

<sup>3)</sup> Conf.: LANDOLT-BÖRNSTEIN's *Tabellen*, 5e Aufl., (1923), 287; *Erg. Bnd.*, (1927), 169; *Int. Crit. Tables*, **1** (1926), 104.

<sup>4)</sup> R. W. G. WYCKHOFF, *Zeits. f. Kryst.*, **59**, (1923), 55; T. BARTH and G. LÜNDE, *Zeits. f. phys. Chem.*, **121**, (1926), 83, 99, 100.

<sup>5)</sup> J. VIOLE, *Compt. rend. Paris*, **89**, (1879), 702.

§ 3. The material used was the purest *iridium* from HERAEUS; it had the shape of small globulets of pea-size, evidently obtained by melting the metal and suddenly quenching the drops in water. Also here, — just as in a lesser degree in the case of *osmium*, — it appeared necessary to heat the metal within the evacuated crucible beforehand to a high temperature, so as to obtain really constant and reproducible results: perhaps the complete and perfect crystallisation is, hindered by the preliminary quenching, and, therefore, gives rise to abnormal heat-effects caused by the recrystallisation of the metal at temperatures between  $400^{\circ}$  and  $1000^{\circ}$  C. As an example of this effect, the following data may be mentioned: at  $630^{\circ}$  C. the first experiment gave:  $\bar{c}_p = 0.03239$ ; on repeating this measurement, we found:  $\bar{c}_p = 0.03283$ ; but after heating the crucible for a sufficiently long time at  $1000^{\circ}$  C., the measurement yielded the value:  $\bar{c}_p = 0.03312$ , and *this value remained absolutely constant in all later experiments*. If the recrystallisation is, however, once completed, perfectly reproducible results are obtained in consecutive experiments at the same temperatures<sup>1)</sup>.

The data obtained in these measurements are collected in Table I., the mean specific heat  $\bar{c}_p$  between  $22^{\circ}$  and  $0^{\circ}$  C. was calculated at: 0.03073. (See Table I, following page.)

From these measurements the values of  $c_p$ , as indicated in the last column, are calculated for a series of temperatures between  $0^{\circ}$  and  $1700^{\circ}$  C.

§ 4. Although the data in literature are scarce, it appeared possible in this case to determine, at least approximately, the values of  $c_v$  of *iridium* by using the well-known thermodynamical formula:  $c_p - c_v = \frac{0.02345 \cdot T \cdot (3\alpha)^2}{\kappa \cdot d}$ .

The coefficient of linear thermal expansion  $\alpha$  has been determined by several observers within limited ranges of temperature. As the dependence of  $\alpha$  on the temperature is only slightly different from a linear one, we have made use for the calculation of  $3\alpha$  at different temperatures, of the formula given by HOLBORN and VALENTINER<sup>2)</sup>:

$$l_t = l_0 (1 + 0.0000066967 \cdot t + 0.000000001158 \cdot t^2).$$

As to the compressibility  $\kappa$  (in  $\text{KG}/\text{cM}^2$ ), — this has been determined by BRIDGMAN<sup>3)</sup>, but only at  $30^{\circ}$  and  $75^{\circ}$  C.: at  $30^{\circ}$  C. he finds:

<sup>1)</sup> We recently found another very striking example of this behaviour in the case of *gold*, which at the same time seems to make it probable, that these divergencies in the values of  $\bar{c}_p$  are caused by the original distortion of the lattice by the preliminary treatment of the metal. Purest, 100% *gold*, obtained from the Royal Mint, was used in the form of plated sheets, and cut in small pieces before brought into the vacuum-crucible. At  $419^{\circ}$  we found in the 1st experiment:  $\bar{c}_p = 0.0304$ ; in the 2nd:  $\bar{c}_p = 0.0309$ . At  $801^{\circ}$  C. in the 1st experiment:  $\bar{c}_p = 0.0321$ , in the 2nd:  $\bar{c}_p = 0.0324$ . At  $1000^{\circ}$  C., however, the values remained constant in repeating the experiment:  $\bar{c}_p = 0.334$ .

<sup>2)</sup> L. HOLBORN and S. VALENTINER, *Ann. der Physik*, **22**, (1907), 1.

<sup>3)</sup> P. W. BRIDGMAN, *Proceed. Amer. Acad. of Sciences*, Washington, **59**, (1923), 111.



TABLE I.

The Specific Heats under Constant Pressure  $c_p$  of *Iridium* at Different Temperatures between  $0^\circ$  and  $1600^\circ$  C.

Temperature $t$ in $^\circ\text{C}.$ :	Final temperature $t'$ of calorimeter:	Increase to temperature $t'$ of calorimeter in Microvolts:	Weight of the Substance used:	Weight of Platinum:	Total amount of heat $Q$ delivered between $t$ and $t'$ in calories by 1 Gr.:	Total amount of heat $Q_0$ delivered between $t^\circ$ and $0^\circ$ in calories by 1 Gr.:	Total amount of heat $Q'_0$ in calories as calculated from the formula:	True specific heat $c_p$ at $t^\circ$ :	
								$t$ :	$c_p$ :
327.21	20.33	949.19	29.5717	27.8250	9.824	10.449	10.449	$0^\circ$	0.0307
420.10	20.55	1248.46	29.5717	27.8250	12.929	13.560	13.560	100	0.0315
630.53	20.88	1945.74	29.5717	27.8250	20.189	20.831	20.843	200	0.0322
801.61	21.14	2535.53	29.5717	27.8210	26.358	27.007	27.007	300	0.0329
996.29	21.34	3229.59	29.5717	27.8270	33.622	34.278	34.283	400	0.0337
1201.0	21.90	3988.77	29.5717	27.8250	41.586	42.259	42.237	500	0.0344
1392.4	21.94	4725.27	29.5717	27.8270	49.292	49.966	49.955	600	0.0352
1535.9	22.51	5289.98	29.5717	27.8280	55.226	55.918	55.918	700	0.0359
								800	0.0366
								900	0.0374
								1000	0.0381
								1100	0.0389
								1200	0.0396
								1300	0.0403
								1400	0.0411
								1500	0.0418
								1600	0.0426
								1700 (extr.)	0.0433

The total amount of heat  $Q'_0$  delivered by 1 Gr. of the substance between  $0^\circ$  and  $t^\circ$  C. can be calculated from the formula:

$$Q'_0 = 0.030725 \cdot t + 0.0000037002 \cdot t^2.$$

The true specific heat  $c_p$  at  $t^\circ$  C. can, therefore, be found from the formula:

$$c_p = \frac{dQ'_0}{dt} = 0.030725 + 0.0000074004 \cdot t.$$

The atomic heat  $C_p$  is expressed by:  $C_p = 5.933 + 0.001429 \cdot t.$

$\kappa \cdot 10^6 = 0.268 - 1.3 \cdot 10^{-6} p$ ; at  $75^\circ \text{C.}$ :  $\kappa \cdot 10^6 = 0.281 - 2.2 \cdot 10^{-6} p$ . In our calculations we have supposed a linear dependence of  $\kappa$  on the temperature; although this is uncertain, there seems to be more probability, that the values of  $(c_p - c_v)$  thus calculated will appear rather greater than the real ones, so that most probably the  $c_p - t$ , and the  $c_v - t$ -curves will be closer to each other, than they are at the present moment. In every case, the differences of  $(c_p - c_v)$  are only small, although they increase with increasing temperatures.

In the following Table II the values of  $c_p$ ,  $c_v$  and of the corresponding atomic heats  $C_p$  and  $C_v$  thus obtained, are collected:

TABLE II. True Specific and Atomic Heats of Iridium at Constant Pressure and at Constant Volume (approximately), between $0^\circ$ and $1700^\circ \text{C.}$				
Temperature in $^\circ\text{C.}$ :	$c_p$ :	$c_v$ :	$C_p$ :	$C_v$ :
$0^\circ$	0.0307	0.0303	5.928	5.851
100	0.0315	0.0310	6.083	5.986
200	0.0322	0.0316	6.218	6.102
300	0.0329	0.0322	6.353	6.218
400	0.0337	0.0329	6.508	6.353
500	0.0344	0.0335	6.643	6.469
600	0.0352	0.0342	6.797	6.604
700	0.0359	0.0348	6.932	6.720
800	0.0366	0.0355	7.067	6.855
900	0.0374	0.0362	7.222	6.990
1000	0.0381	0.0368	7.357	7.106
1100	0.0389	0.0375	7.512	7.241
1200	0.0396	0.0381	7.647	7.357
1300	0.0403	0.0388	7.782	7.492
1400	0.0411	0.0395	7.936	7.628
1500	0.0418	0.0401	8.072	7.743
1600	0.0426	0.0406	8.226	7.840
1700	0.0433	0.0413	8.361	7.975

These values are graphically represented in Fig. 1 and 3B.

It is, therefore, evident, that the value of  $3R$  calories is, in the case of *iridium*, already surpassed at as low a temperature as  $40^\circ \text{C.}$  for  $C_p$  and at

105° C. for  $C_v$ , — which is in accordance with the results formerly obtained in the case of the other metals of this group. The values of  $C_p$  and even these of  $C_v$ , gradually increase to 8 calories and more, at temperatures still far below the meltingpoint of the metal.

§ 5. *Ruthenium*. In exactly the same way, the specific heats  $c_p$  of *ruthenium* were determined. Also this metal was obtained from HERAEUS in a perfectly pure state and, in the form of small spheres, placed into an evacuated platinum crucible. Soon already it became evident, that several allotropic changes take place in the metal at higher temperatures, and the extreme sensitiveness of our experimental device allowed us to fix some of the corresponding temperatures sufficiently well. Indeed, also the values given in literature for the density of the metal vary considerably: they oscillate between 8.06 (CLAUS) and 12.063<sup>1)</sup>, — which fact beforehand gives some indication in the direction of the occurrence of allotropism.

Perhaps another indication of an allotropic change taking place in this

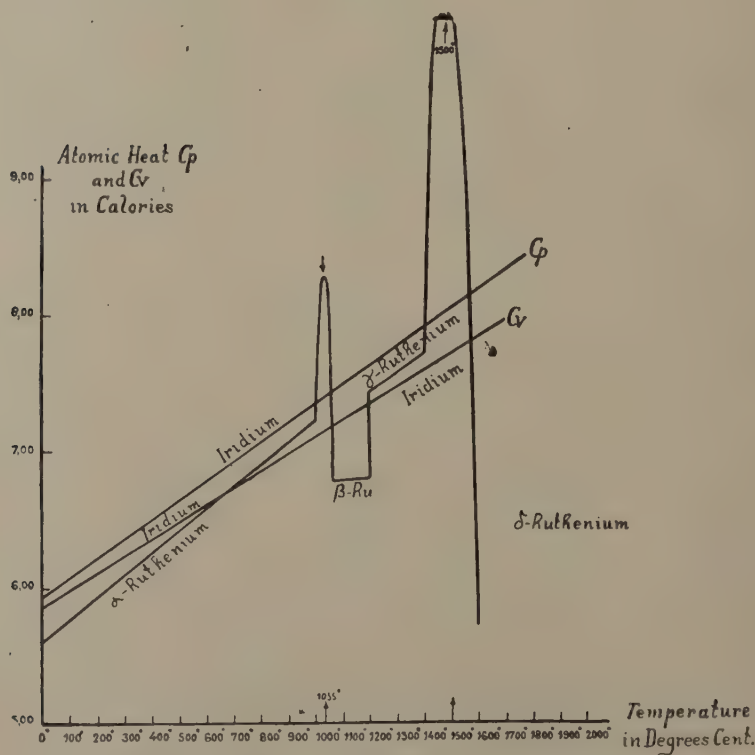


Fig. 1. The Atomic Heats  $C_p$  and  $C_v$  of Iridium and Ruthenium in their Dependence on the Temperature.

<sup>1)</sup> A. JOLY, Compt. rend. Paris, 116, (1893), 430.

metal might be deduced from the abnormal increase of its magnetism with the temperature between  $1000^{\circ}$  and  $1100^{\circ}$  C., as observed by HONDA <sup>1)</sup>. But other data about the said phenomenon are not found in the literature.

The values of  $c_p$  obtained are tabulated in Table III:

TABLE III.

The Specific Heats under Constant Pressure  $c_p$  of *Ruthenium* at Different Temperatures between  $0^{\circ}$  and  $1604^{\circ}$  C.

Temperature $t$ in $^{\circ}\text{C}.$	Final temperature $t'$ of calorimeter:	Increase of temperature $\Delta t$ of calorimeter in Micro- volts:	Weight of the Substance used:	Weight of Platinum:	Total amount of heat $Q$ delivered between $t$ and $t'$ in calories by 1 Gr.	Total amount of heat $Q_0$ delivered between $t^{\circ}$ and $0^{\circ}$ in calories by 1 Gr.	Total amount of heat $Q_0$ in calories as calculated from the formula:	True specific heat $c_p$ at $t^{\circ}$ :	
								$t^{\circ}$	$c_p$
385.92	20.484	1169.13	17.4157	27.4917	21.330	22.462	22.462	0°	0.0551
389.67	20.418	1181.38	17.4157	27.4855	21.552 <sup>5</sup>	22.681	22.681	100	0.0567
629.94	20.918	2004.89	17.4157	27.4918	36.747 <sup>5</sup>	37.904	37.897	200	0.0583
801.93	21.240	2620.60	17.4157	27.4919	48.183	49.357	49.358	300	0.0599
1001.0	21.656	3361.68	17.4157	27.4963	62.028	63.224	63.222		
1051.1	21.455	3564.64	17.4157	27.4964	65.991	67.177	67.177	400	0.0615
1062.7	21.445	3610.52	17.4157	27.4997	66.865	68.050	68.049	500	0.0631
1062.8	21.505	3609.83	17.4157	27.4917	66.858	68.047		600	0.0648
1063.5	21.747	3616.89	17.4157	27.5029	67.049	68.251		700	0.0664
1070.3	21.808	3643.10	17.4157	27.4988	67.550	68.755	68.753	800	0.0680
1201.3	22.171	4130.57	17.4157	27.5005	76.284	77.509	77.509	900	0.0696
1202.3	22.006	4133.12	17.4157	27.4939	76.318	77.534	77.534	1000	0.0712
								1060	0.0781
1301.2	22.180	4525.73	17.4157	27.4967	83.630	84.855	84.855	1070	0.0664
1392.6	22.007	4895.36	17.4157	27.4943	90.505	91.721	91.721	1100	0.0665
								1200	0.0730
1535.9	22.609	5542.73	17.4157	27.4938	103.562	104.812	104.812	1300	0.0745
1603.7	22.662	5819.94	17.4157	27.4964	108.609	109.862	109.862	1400	0.0745
								1450	0.0940
								1500	0.1075
								1550	0.0850
								1600	0.0566

<sup>1)</sup> K. HONDA, Tohoku Imp. Univ. Science Rep., 1, (1912), 37, 42.

The corresponding values in the neighbourhood of the transition-temperatures were determined with particular care, for the purpose of fixing these temperatures more accurately and of getting some estimation of the heat-effects involved in these transitions. In general, the effects are only small, so that the temperatures could only be determined with a fair approximation. These results are graphically represented in Fig. 1 and in Fig. 3A.

At least *four* such transitions occur, — exactly as it is the case with *iron*, — corresponding to four different modifications  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  of the metal. The first transformation  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ - *ruthenium* occurs at about  $1030^{\circ}$ — $1040^{\circ}$  C.; the accompanying heat-absorption is only small and amounts to about 0.69 calories per gramme of the metal at  $1035^{\circ}$ . The second transformation takes place at a temperature somewhat lower than  $1200^{\circ}$  C., and here  $\gamma$ - *ruthenium* is formed, — which, in its turn, is changed into  $\delta$ - *ruthenium* at a temperature, which must be localised somewhere in the vicinity of  $1500^{\circ}$  C., —as can be seen from the much more rapid increase of the specific heat of this new phase with the temperature. The only well determined modification of the metal at this moment is  $\alpha$ - *ruthenium*, which crystallises in a hexagonal, closest-packed arrangement, with  $a_0 = 2.695 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 4.273 \text{ \AA}$ , and  $a:c = 1:1.586$ ; the calculated density is: 12.71. As the metal cannot be drawn out into wires of a constant diameter, an X-ray-analysis at temperatures of  $1100^{\circ}$ ,  $1200^{\circ}$  and  $1400^{\circ}$  C. appears practically impossible, and the same is the case with respect to a number of other physical properties.

The total amount of heat  $Q_0$  delivered can be calculated from the following formulae:

$$\text{Between } 0^{\circ} \text{ and } 1000^{\circ} \text{ C.: } Q'_0 = 0.0550657 \cdot t + 0.0000080838 \cdot t^2.$$

$$\text{Between } 1000^{\circ} \text{ and } 1070^{\circ} \text{ C.: } Q'_0 = 0.070641 (t - 1000) + \\ + 0.00028953 \cdot (t - 1000)^2 - 0.0000025245 \cdot (t - 1000)^3.$$

$$\text{Between } 1070^{\circ} \text{ and } 1200^{\circ} \text{ C.: } Q'_0 = 0.062078 \cdot t + 0.00000201895 \cdot t^2.$$

$$\text{Between } 1200^{\circ} \text{ and } 1400^{\circ} \text{ C.: } Q'_0 = 0.0559489 \cdot t + 0.000007119 \cdot t^2.$$

$$\text{Between } 1400^{\circ} \text{ and } 1604^{\circ} \text{ C.: } Q'_0 = 0.074615 \cdot (t - 1400) + \\ + 0.00027376 \cdot (t - 1400)^2 - 0.0000010624 \cdot (t - 1400)^3.$$

From this, the true specific heats  $c_p$  can be calculated from the equations:

Between  $0^{\circ}$  and  $1000^{\circ}$  C.:  $c_p^{\alpha} = 0.0550657 + 0.0000161676 \cdot t$ . ( $\alpha$ -Mod.); the corresponding values are given in Table III.

Between  $1000^{\circ}$  and  $1070^{\circ}$  C.:  $c_p = 0.070641 + 0.00057905 (t - 1000) - 0.0000075736 \cdot (t - 1000)^2$ .



The values of  $c_p$  and  $C_p$  in this interval of temperature are :

$t :$	$c_p :$	$C_p :$
1000°	(0.07064) ; 0.0712	—
1010	0.0757	7.696
1020	0.0792	8.059
1030	0.0812	8.258
1040	0.0817	8.309
1050	0.0806	8.201
1060	0.0781	7.943
1070	(0.0741) ; 0.0664	—

The values at 1000° and 1070°, being the very limits of the temperature-interval considered, cannot be identical, without applying a formula with much more constants.

The *maximum* in this curve is situated at about 1035° C.

Between 1070° and 1200° C.:  $c_p = 0.062078 + 0.0000040379 \cdot t$ . ( $\beta$ -Mod.); also some of these values can be found in Table III.

Between 1200° and 1400° C.:  $c_p^\gamma = 0.0559489 + 0.000014238 \cdot t$ . ( $\gamma$ -Mod.); see Table III.

Finally, for the  $\delta$ -phase of *ruthenium*,  $c_p$  can be calculated from the formula :

$$c_p^\delta = 0.074615 + 0.00054752 \cdot (t - 1400) - 0.000003187 \cdot (t - 1400)^2.$$

Some values calculated for  $\delta$ -*ruthenium* within this temperature-interval are here mentioned :

$t :$	$c_p :$	$C_p :$
1400°	0.0746	7.588
1450	0.0940	9.553
1500	0.1075	10.932
1550	0.0850	8.647
1600	0.0566	5.760

The maximum value is situated almost exactly at 1500° C.

For the atomic heats  $C_p$  the corresponding formulae are :

$$0^\circ - 1000^\circ \text{ C. : } C_p^\alpha = 5.6002 + 0.001644 \cdot t.$$

$$1000^\circ - 1070^\circ \text{ C. : } C_p^\beta = 7.1842 + 0.5889 \cdot (t - 1000) - 0.00077 \cdot (t - 1000)^2.$$

$$1070^\circ - 1200^\circ \text{ C. : } C_p^\beta = 6.3133 + 0.0004107 \cdot t.$$

$$1200^\circ - 1400^\circ \text{ C. : } C_p^\gamma = 5.6900 + 0.0014517 \cdot t.$$

Between  $1400^\circ$  and  $1604^\circ \text{ C.}$ , the atomic heat of  $\delta$ -*ruthenium* can be expressed by :

$$C_p^\delta = 7.5884 + 0.055682 \cdot (t - 1400) - 0.000324116 \cdot (t - 1400)^2.$$

Exactly as in the case of *iron*, the  $\beta$ -modification has the smallest temperature-coefficient of its specific heat. The values of  $C_p$  for the different modifications of *ruthenium* are graphically represented in Fig. 1 and Fig. 3A; the evident analogy in the behaviour of *ruthenium* and of *iron*, — as far as their allotropism is concerned, — is highly interesting indeed.

§ 6. It is of interest to compare the results obtained in the case of the six *platinum*-metals here studied, with those of the three other elements: *Fe*, *Co* and *Ni* of the eighth group of the periodical system of the elements. All nine elements of this group, — which form three different "triplets", — are those, which are situated at the very bottom of the periodical branches on LOTHAR MEYER's curve for the atomic volumes in their dependence on the atomic number. Indeed, the atomic volumes in  $\text{\AA}^3$ , as deduced from their mean atomic radii<sup>1)</sup>, appear all to be *minimum* values :

	<i>Fe</i> (26)	<i>Co</i> (27)	<i>Ni</i> (28)
At. W.	55.84	58.97	58.68
Mean At. Vol.	11.7 $\text{\AA}^3$ .	11.2 $\text{\AA}^3$ .	10.9 $\text{\AA}^3$ .
	<i>Ru</i> (44)	<i>Rho</i> (45)	<i>Pd</i> (46)
At. W.	101.7	102.9	106.7
Mean At. Vol.	13.4 $\text{\AA}^3$ .	13.7 $\text{\AA}^3$ .	14.8 $\text{\AA}^3$ .
	<i>Os</i> (76)	<i>Ir</i> (77)	<i>Pt</i> (78)
At. W.	190.9	193.1	195.2
Mean At. Vol.	13.6 $\text{\AA}^3$ .	14.0 $\text{\AA}^3$ .	14.9 $\text{\AA}^3$ .

<sup>1)</sup> J. D. BERNAL, *Fortschritte d. Roentgenforschung*, II, (1931), 236.

The first triplet (*Fe*, *Co*, *Ni*) shows, however, a decrease of the atomic volumes with increasing atomic number, while the opposite occurs in the case of the six platinum-metals. The special place, occupied by the *iron*-triplet within this 8<sup>th</sup> group, also becomes more evident when the arrangement of the outer electrons of these nine elements, according to BOHR—STONER is considered :

	K	L	M	N	O	O	P
<i>Fe</i> :	2	2 2 4	2 2 4 3 3	(2)			
<i>Co</i> :	2	2 2 4	2 2 4 3 4	(2)			
<i>Ni</i> :	2	2 2 4	2 2 4 3 5	(2)			
<i>Ru</i> :	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 4 4 2	(2)		
<i>Rho</i> :	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 4 4 3	(2)		
<i>Pd</i> :	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 4 4 4	(2)		
<i>Os</i> :	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 4 4 6 (6, 8)		2 2 4 4 2	(2)
<i>Ir</i> :	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 4 4 6 (6, 8)		2 2 4 4 3	(2)
<i>Pt</i> :	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 4 4 6 (6, 8)		2 2 4 4 4	(2)

§ 7. The three *iron*-metals all show the phenomenon of true allotropism, and their different modifications are separately known in the pure state (static allotropism).

1.  *$\alpha$ -Iron* is ferromagnetic and has a bodily-centred cubic structure, with  $a_0 = 2.860 \text{ \AA}$  between  $-190^\circ$  and  $16^\circ \text{ C}$ . At  $768^\circ \text{ C}$ , it changes, — without any alteration of its crystalline structure, but under a heat-absorption of 6.56 calories<sup>1)</sup> per gramme, — into paramagnetic  *$\beta$ -iron*, the parameter  $a_0$  having a value of  $2.90 \text{ \AA}$ . No considerable change of volume<sup>2)</sup> accompanies this transition.

The magnetic behaviour is evidently an atomic property and not immediately connected with the crystalline structure. At  $919^\circ \text{ C}$ , this  *$\beta$ -modification* is, — again with an absorption of heat of 6.67 calories per gramme, — transformed into the face-centred cubic  *$\gamma$ -iron*, with  $a_0 = 3.63 \text{ \AA}$ . At  $1404.5^\circ \text{ C}$ , this modification is finally, — with a heat-absorption of 1.94 calories per gramme, — transformed into the bodily-centred cubic  *$\delta$ -iron* : its parameter :  $a_0 = 2.93 \text{ \AA}$  makes it probable, that this  *$\delta$ -iron* represents the same phase as the  *$\beta$ -modification*. This was

<sup>1)</sup> R. DURRER, Diss. Aachen, (1915).

<sup>2)</sup> H. LE CHATELIER, Comp. rend. Paris, **128**, (1899), 331; G. CHARPY and L. GRENET, Bull. Soc. d'Encour., **104**, (1903), 464.

afterwards confirmed by the study of several *iron*-alloys<sup>1)</sup>. Later-on we will consider the specific heats of these modifications more in detail.

2.  *$\alpha$ -Cobaltum* is the low-temperature form of this metal; it has a hexagonal closest-packing of its atoms, with:  $a_0 = 2.51 \text{ \AA}$  and  $c_0 = 4.09 \text{ \AA}$ ,  $a:c \text{ being} = 1:1.63$ . Above or at  $114^\circ \text{ C.}$  a cubic  *$\alpha'$ -cobaltum* exists, with a face-centred lattice and with  $a_0 = 3.533 \text{ \AA}$ ; as a wire-shaped cathode the  $\alpha$ -form can be easily evaporated, while the  $\alpha'$ -modification is not volatile under these circumstances. Electrolytically deposited *cobaltum* is a mixture of both the  $\alpha$ - and  $\alpha'$ -forms.

The ferromagnetic  $\alpha$ -(or  $\alpha'$ )-*cobaltum* completely loses its magnetism at a temperature, which is  $985^\circ \text{ C.}$  according to SHUKOW (Journ. russ. phys. chem. Ges., **40**, (1909), 1748), or  $1150^\circ \text{ C.}$ , according to GUERTLER and TAMMANN (Zeits. anorg. Chem., **42**, (1904), 353).

At this temperature it is, with a slight heat-effect, transformed into  *$\beta$ -cobaltum*.

3.  *$\alpha$ -Nickel* is ferromagnetic and possesses a bodily-centred cubic lattice, the parameter  $a_0$  of which seems to be somewhat variable between  $3.49$  and  $3.54 \text{ \AA}$ ; there is, however, another  $\alpha'$ -form, between  $357^\circ$  and  $363^\circ \text{ C.}$ , which probably is hexagonal (BREDIG) with  $a_0 = 2.684 \text{ \AA}$  and  $c_0 = 4.382 \text{ \AA}$ , and a density of  $7.04$ . Between  $357^\circ$  and  $363^\circ \text{ C.}$  it changes into a feebly paramagnetic  *$\beta$ -modification*.

The heat of transformation<sup>2)</sup> at this transition-temperature is only small and was determined at:  $0.013$  calories per gramme.

§ 8. The specific heats of *iron* and *nickel* have been determined by several authors, i.a. by WEISS, PICCARD and CARRARD<sup>3)</sup>, by DURRER<sup>4)</sup> and by SCHÜBEL<sup>5)</sup>.

I. *Iron*. From DURRER's data the following values of the true specific and atomic heats of *iron* are deduced: (See table following page)

The colossal values for the atomic heat of *iron*, — eventually running up to almost  $21$  calories. — are highly remarkable. The corresponding  $C_p$ — $t$ -curve is represented in the graph of Fig. 2.

II. *Nickel*. The values for  $c_p$  and  $C_p$  in the case of  $\alpha$ - and  $\beta$ -*Nickel* are determined by SCHÜBEL<sup>6)</sup>; the curves constructed by means of these data (See table 820) are reproduced in the same Figure 2.

<sup>1)</sup> Conf.: F. WEVER, *Fortschritte der Roentgenforschung*, **II**, (1931), 241.

<sup>2)</sup> M. WERNER, *Zeits. f. anorg. Chem.*, **83**, (1913), 313.

<sup>3)</sup> P. WEISS, A. PICCARD and A. CARRARD, *Arch. des Sciences phys. et nat. Genève*, **42**, (1916), 378; **43**, (1917), 22, 113, 199.

<sup>4)</sup> R. DURRER, loco cit.

<sup>5)</sup> P. SCHÜBEL, *Zeits. f. anorg. Chem.* **87**, 91, 100.

<sup>6)</sup> P. SCHÜBEL, loco cit., 108.

$t^{\circ}$ (in degrees C.)	$c_p :$	$C_p :$
0	0.10545	5.889
100	0.1168	6.522
200	0.1282	7.159
300	0.1396	7.795
400	0.1509	8.426
500	0.1623	9.063
600	0.1737	9.699
700	0.1850	10.331
720	0.1873	10.459
725	0.1879	10.492
735	0.2830	15.803
745	0.3080	17.200
755	0.3760	20.996
765	0.3440	19.210
775	0.2676	14.942
785	0.1592	8.890
790	0.1592	8.890
↓	↓	↓
919	0.1448	8.086
↓	↓	↓
1200	0.1448	8.086
1300	0.1449	8.091
↓	↓	↓
1404.5	0.2142	11.961
↓	↓	↓
1528	0.1501	8.382
↓	↓	↓
1600	0.1501	8.382

III. *Cobaltum*. Finally, SCHÜBEL has also given <sup>1)</sup> a series of numbers for the specific heats of *cobaltum* up to 600° C. It is, however, impossible to conclude from his data, whether and where a discontinuity in the curve of this metal appears, because the transition-temperature of  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -*cobaltum* lies much higher than 600° C. The curve of Fig. 2 has, up to 600° C., been constructed from the mean values of SCHÜBEL and PIONCHON, and above this temperature, up to 1150° C., from the data calculated by means

<sup>1)</sup> Ibidem, p. 108; J. PIONCHON, Compt. rend. Paris, **103**, (1886), 1122. His values are 3 or 4% higher than those of SCHÜBEL.



$t^{\circ}$ (in degrees C.)	$c_p :$	$C_p :$	$C_v :$
50	0.1080	6.34	—
100	0.1133	6.65	6.30
200	0.1237	7.26	6.72
300	0.1320	7.75	6.99
365	—	7.95	7.13
400	0.1245	7.30	6.38
500	0.1255	7.37	6.30
600	0.1260	7.40	6.18

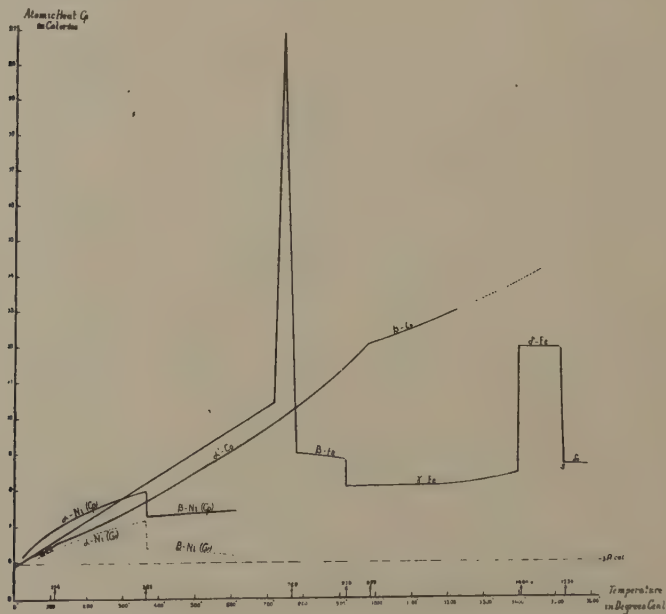


Fig. 2. The Specific Heats of Iron, Cobaltum and Nickel in their Dependence on the Temperature.

of PIONCHON's formulae, which are valid between  $0^{\circ}$ — $890^{\circ}$  C., and between  $890^{\circ}$ — $1150^{\circ}$  C. respectively.

It seems, that there is a slight difference present between the inclinations of the curves for  $\alpha$ - and of  $\alpha'$ -cobaltum.

In general, it can be remarked, that the values of the atomic heat  $C_p$  between  $365^{\circ}$  and  $768^{\circ}$  are greatest for *iron* and smallest for *nickel*; but

$t^{\circ}$ (in degrees C.)	$c_p :$	$C_p :$
0	0.1055	6.22
100	0.1094	6.45
200	0.1160	6.84
300	0.1228	7.24
400	0.1318	7.77
500	0.1416	8.35
600	0.1534	9.05
700	0.1653	9.75
800	0.1781	10.50
900	0.1945	11.47
1000	0.2040	12.03
1100	0.2120	12.50
1200	0.2190	12.91

above  $768^{\circ}$  they are greater for *cobaltum* than for *iron*. All the values, however, are already at  $0^{\circ}$  C. appreciably greater than the limit of 3 *R* calories, and in the cases of *iron* and *cobaltum* they even increase to quite colossal values.

§ 9. If we now compare the results obtained with the nine metals of the eighth group of the periodical system, a remarkable dependence on the special positions of these metals within this group is brought about: while the  $C_p$ - $t$ -curves for the first triplet of elements (fig. 2) are highly irregular, because of the many allotropic changes occurring in them, the  $C_p$ - $t$ -curves for the metals of the last triplet: *Os*, *Ir* and *Pt*, are practically straight lines, giving no indication whatsoever of any allotropic transformation occurring. Evidently, however, the second triplet: *Ru*, *Rho* and *Pd* forms a truly *transitional* series between these two extreme cases: *ruthenium*, — being the nearest homologue of *iron*, — still shows the phenomenon of a true static allotropic ism, which, in many respects, is very analogous to that observed in the case of *iron*. The curve for *rhodium*, and, — to less a degree, — also that for *palladium*, with their typical *maxima*, prove the existence of at least one allotropic change; but this time it is of a more *dynamical* nature, — a state of mobile equilibrium between the different modifications here being evidently established at each temperature. Thus, these nine elements, with an increasing complexity of their atomic structure, clearly show a decreasing tendency for such

kind of allotropic transformations, as are leading to the existence of separate phases.

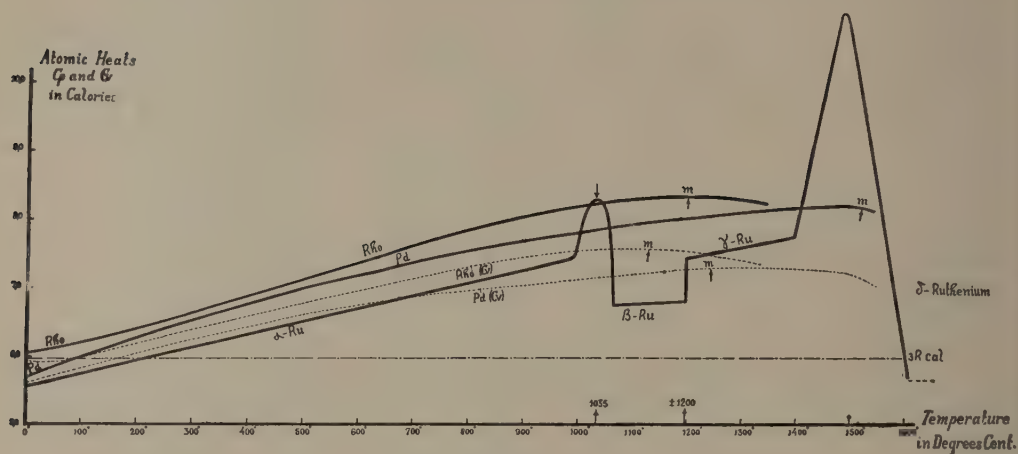


Fig. 3A.

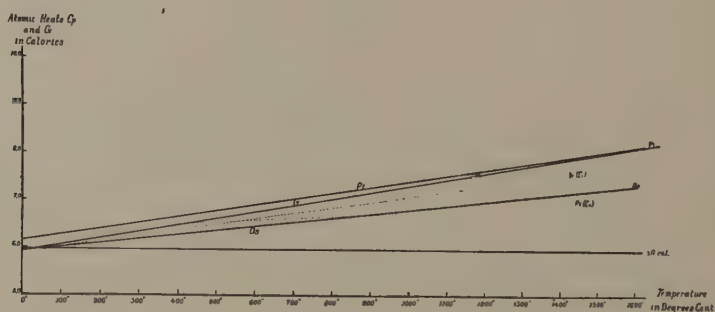


Fig. 3B.

Fig. 3. The Atomic Heats  $C_p$  and  $C_v$  of Ruthenium, Rhodium and Palladium (3A) and those of Osmium, Iridium and Platinum (3B), in their Dependence on the Temperature.

This fact is the principal conclusion to be drawn from these measurements; on the other hand, they simultaneously indicate, that *no* limiting value of  $3R$  calories for the atomic heat seems to exist, as soon as the temperature sensibly surpasses those between  $0^\circ$  and  $100^\circ$  C. More particularly in the cases of *iron* and *cobaltum*, it must become evident, that no theory at this moment can fully explain the enormous values which the specific heats here can obtain; nor can the significance of allotropic changes in this respect be elucidated by such theoretical views.

These investigations are being continued with other groups of high-melting elements.

Groningen, Laboratory for Inorganic and  
Physical Chemistry of the University.

**Chemistry.** — *Osmosis in systems in which also liquids with constant composition*, V. By F. A. H. SCHREINEMAKERS.

(Communicated at the meeting of June 27, 1931.)

In Comm. IV we have seen: when there is still only a very small difference ( $\xi$  and  $\eta$ ) between the variable liquid  $z$  of the osmotic system:

$$L(z) \mid \text{inv. } L(i) \dots \dots \dots (1)$$

and the composition ( $x$  and  $y$ ) of the invariant liquid  $i$ , we can represent  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  (viz. the quantities of  $X$ ,  $Y$  and  $W$ , diffusing per second) and the total quantity  $\mu$  ( $\mu = \alpha + \beta + \gamma$ ) by:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= A\xi + A'\eta & \beta &= B\xi + B'\eta \\ \gamma &= C\xi + C'\eta & \mu &= \mu\xi + \mu'\eta \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

The path along which the variable liquid proceeds, is then determined in the vicinity of the invariant point  $i$  by:

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{m\xi + n\eta}{p\xi + q\eta} \dots \dots \dots (3)$$

in which:

$$m = B - yD; \quad n = B' - yD'; \quad p = A - xD; \quad q = A' - xD' \quad (4)$$

All paths of the bundle are determined then in the vicinity of point  $i$  by:

$$(\eta - u_1\xi)^{qu_1+p} = K(\eta - u_2\xi)^{qu_2+p} \dots \dots \dots (5)$$

in which  $u_1$  and  $u_2$  are the roots of the equation:

$$qu^2 + (p-n)u - m = 0 \dots \dots \dots (6)$$

This bundle has two axes, the direction of which is determined by  $u_1$  and  $u_2$ ; an infinite number of paths touches the principal axis, only two paths touch the secondary axis. We now shall discuss some special cases.

1. First we take the osmotic system:

$$L(z) \mid \text{inv. (water)} \dots \dots \dots (7)$$

in which the invariant liquid consists of pure water only, so that it is represented in fig. 5 (Comm. III) by point  $W$ ; so we now have to put in (4)  $x=0$  and  $y=0$ .

We now begin by supposing the variable liquid  $z$  in a point  $r$  on side  $WX$ ; then we have  $\eta=0$  while  $\xi$  has a positive value. We now imagine

this point  $r$  in the immediate vicinity of  $W$  so that  $\beta$  (viz. the diffusing quantity of  $Y$ ) is now defined by  $\beta = B\xi$ , as follows from (2). As, however, the two liquids contain water and  $X$  only, so that no  $Y$  can diffuse,  $\beta$  must be  $=0$ ; from this follows  $B=0$ .

If we imagine the variable liquid in a point  $s$  on side  $WY$  so that no  $X$  can diffuse now, we find in a corresponding way  $A'=0$ .

In the special case that the invariant liquid consists of water only we have, therefore:

$$x=0; \quad y=0; \quad A'=0; \quad B=0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

It now follows from (4):

$$m=0; \quad n=B'; \quad p=A; \quad q=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Instead of (3) we now have:

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{n}{p} \cdot \frac{\eta}{\xi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

in which  $n$  and  $p$  are determined by (9). From this follows:

$$\eta^p = K \xi^n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

in which, as we have seen previously, the two exponents must have the same sign. It now follows from (11) that the lines  $\eta=0$  and  $\xi=0$  (viz. the sides  $WX$  and  $WY$ ) are the axes of this bundle. We now can distinguish three cases

a.  $\frac{p}{n} > 1$ . Now we write (11) in the form:

$$\eta^{\frac{p}{n}} = K \xi. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

so that the exponent of  $\eta$  is greater than 1. Then all paths are parabolical in the vicinity of point  $W$  and touch the line  $\xi=0$  viz. side  $WY$ , as has been drawn in fig. 5 (Comm. III). This appears besides among other things also in the following way; from (12) namely follows:

$$\frac{p}{n} \cdot \frac{d\eta}{d\xi} = K : \eta^{\frac{p}{n}-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

As the exponent of  $\eta$  is positive here, it follows that  $\frac{\delta\eta}{\delta\xi}$  becomes infinitely large for small values of  $\eta$ ; so the paths touch  $WY$ , as has been said already before. Consequently this side  $WY$  is the principal axis of the bundle, whereas  $WX$  is the secondary axis.

In this special case there is no path touching the secondary axis, but this secondary axis  $WX$  is a path itself.



b.  $\frac{p}{n} < 1$ . Now we write (11) in the form :

$$n = K \xi^{\frac{n}{p}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

so that now the exponent of  $\xi$  is greater than 1. We now find that all paths touch the line  $\eta = 0$  viz. side  $WX$ . Now side  $WX$  is the principal axis and  $WY$  the secondary axis.

c.  $\frac{p}{n} = 1$ . In this very special case, which will occur only accidentally and which represents the transition from *a* towards *b*, (11) passes into :

$$\eta = K \xi. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

In this very special case all paths now are in the vicinity of point *W* straight lines, meeting in point *W*.

Before we have seen that the shape of the paths in the vicinity of the invariant point *W* is determined by the value of  $p/n$ . In order to deduce this value we suppose the variable liquid *z* in point *r* of fig. 5 (Comm. III) ; when this point is situated in the immediate vicinity of *W*, the diffusing quantity of *X* is determined by  $\alpha = A\xi$ . From (9) now also follows  $\alpha = p\xi$ .

If we imagine the variable liquid in point *r*, we find  $\beta = B'\eta = n\eta$ .

If we now put  $\xi = \eta$  viz. the *X*-amount of the liquid *r* equal to the *Y*-amount of the liquid *s*, then follows :

$$\frac{p}{n} = \frac{\alpha}{\beta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

We now may say : when  $\alpha > \beta$  viz. when towards the end of the osmosis *X* diffuses more quickly than *Y*, then all paths touch the *Y*-axis ; when  $\alpha < \beta$  viz. when the substance *X* diffuses more slowly than *Y*, then all paths touch the *X*-axis ; in the transition-case  $\alpha = \beta$  viz. when the two substances diffuse with the same rapidity, then all paths are straight lines, meeting from all directions in point *W*.

2. We now take the osmotic system :

$$L(z) \mid \text{inv. } L(i_2) [\text{water} + Y] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

in which the invariant liquid consists of water and the substance *Y* only ; we imagine this liquid represented in fig. 4 (Comm. III) by point  $i_2$ .

If we now suppose the variable liquid on side *WY* in the vicinity of point  $i_2$ , we find in a similar way as in 1. that  $A'$  must be  $= 0$ . As in point  $i_2$   $x = 0$  also, it follows from (4)  $q = 0$  also. Equation (3) now passes into :

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{m\xi + n\eta}{p\xi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

If here we put  $\eta = u\xi$ , we find after conversion :

$$\frac{d\xi}{\xi} + \frac{p du}{(n-p)u + m} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

from which we find by integration :

$$\xi = K [(n-p)u + m]^{\frac{p}{n-p}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

If here we again put  $u = \eta : \xi$ , we find :

$$\xi = K [(n-p)\eta + m\xi]^{\frac{p}{n}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

by which the paths of the bundle in the vicinity of point  $i_2$  are defined. From (21) it follows that line  $\xi = 0$  (viz. side  $WY$ ) and the line :

$$(n-p)\eta + m\xi = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

which has been indicated in fig. 4 (Comm. III) by  $i_2 h$ , are the axes of this bundle.

Of course it depends again upon the value of  $\frac{p}{n}$  which of these two axes

is the principal axis and which the secondary axis; if we take  $\frac{p}{n} > 1$ , then it follows from (21) that an infinite number of paths touches line  $\xi = 0$ ; line  $i_2 h$  then is touched by one path only, which has been represented in fig. 4 by  $fi_2$ . Then side  $WY$  is the principal axis and line  $i_2 h$  the secondary axis of this bundle.

3. In the osmotic system :

$$L(z) \mid \text{inv. } L(i_1) [\text{water} + X] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

the invariable liquid consists of water and  $X$  only; we imagine this liquid represented in fig. 4 (Comm. III) by point  $i_1$ .

We now find  $B = 0$  and because in point  $i_1$  also  $y = 0$ , it now follows from (4) :  $m = 0$ . Equation (3) now passes into :

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{n\eta}{p\xi + q\eta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

If we again put  $\eta = u\xi$  here, we find after conversion :

$$(p-n)\frac{d\xi}{\xi} + q\frac{du}{u} - nq\frac{du}{su + r - n} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

If we integrate this equation and if we then again put  $u = \eta : \xi$ , we find :

$$\eta^{\frac{p}{n}} K [q\eta + (p-n)\xi] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

by which the paths of the bundle are determined in the vicinity of point  $i_1$ . From this it follows that line  $\eta=0$  (viz. side  $WX$ ) and line:

$$q\eta + (p-n)\xi = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

which has been indicated by  $i_1 k$  in fig. 4 (Comm. III), are the axes of this bundle.

Here again it will depend once more upon the value of  $\frac{p}{n}$  which of these axes is the principal axis and which the secondary axis. If we again take  $\frac{p}{n} > 1$ , then it follows from (26) that an infinite number of paths touches the line, determined by (27); so the line  $i_1 k$  is the principal axis of the bundle and the side  $WX$  the secondary axis. In this special case there is no path touching the secondary axis; this secondary axis  $WX$ , however, consists of the two straight-lineal paths  $Wi_1$  and  $Xi_1$ .

We now take the osmotic system:

$$\text{inv. } L(i_1) \Big|_{\omega_1}^{M_1} L(z) \Big|_{\omega_2}^{M_2} \text{inv. } L(i_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

in which a variable liquid  $z$  between the two invariant liquids  $i_1$  and  $i_2$ . During the osmosis, in which the substances  $W$ ,  $X$  and  $Y$  will run through the two membranes with different velocities and in different directions, the variable liquid  $z$  changes its composition, until at last a stationary state sets in, which we represent by:

$$\text{inv. } L(i_1) \Big|_{\omega_1}^{M_1} \text{stat. } L(u) \Big|_{\omega_2}^{M_2} \text{inv. } L(i_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

As we have seen in the Comm. II and III, the osmosis is not done in this state, but  $W$ ,  $X$  and  $Y$  will go on diffusing continuously through the two membranes; then, however, the stationary liquid  $u$  does not change its composition any more, but it does change its quantity.

We now represent the composition of the variable liquid  $z$  at a moment  $t$  by:

$$x' \text{ mol } X + y' \text{ mol } Y + (1-x'-y') \text{ mol } W \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

and its quantity by  $n$ . If as in the preceding Comm. we now represent the quantity, taken in per second by the variable liquid, by:

$$\alpha \text{ mol } X + \beta \text{ mol } Y + \gamma \text{ mol } W \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

then the changes  $dx'$  and  $dy'$  of its  $X$ - and  $Y$ -amount and the change  $dn$  of its quantity in the time  $dt$ , are determined by:

$$dx' = \frac{\alpha - x'\mu}{n} dt; \quad dy' = \frac{\beta - y'\mu}{n} dt; \quad dn = \mu dt \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

in which, just as previously,  $\mu = \alpha + \beta + \gamma$ . It appears from (32) that the variable liquid does not change its composition any more, when

$$\alpha - x'\mu = 0 \quad \text{and} \quad \beta - y'\mu = 0. \quad (33)$$

Then the osmotic system (28) has passed into the stationary state (29).

We can also find (33) easily in the following way. When namely the composition of the variable liquid  $z$  does not change any more, then  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  (viz. the quantities of  $X$ ,  $Y$  and  $W$ , taken in or given off) must be proportionate to the concentrations  $x'$ ,  $y'$  and  $1-x'-y'$  of the liquid  $z$ ; then we must have:

$$\frac{\alpha}{x'} = \frac{\beta}{y'} = \frac{\gamma}{1-x'-y'} = \frac{\alpha + \beta + \gamma}{1} = \frac{\mu}{1} \quad (34)$$

in which the 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> term follow at once from the three first terms. With the aid of the first and the last term and the second and the last term we find (33) at once.

In order to define these results more precisely, we imagine that per second in system (28)

$$\alpha_1 \text{ mol } X + \beta_1 \text{ mol } Y + \gamma_1 \text{ mol } W \quad (35)$$

diffuse through 1 cM<sup>2</sup> of the membrane  $M_1$  towards the left, namely from the variable liquid  $z$  towards the invariant liquid  $i_1$ . [So in (35)  $\alpha_1$  is positive, when the substance  $X$  runs towards the left and negative when this substance runs towards the right; the same obtains for  $\beta_1$  and  $\gamma_1$ ].

Further we imagine that in (28) per second:

$$\alpha_2 \text{ mol } X + \beta_2 \text{ mol } Y + \gamma_2 \text{ mol } W \quad (36)$$

diffuse towards the left through 1 cM<sup>2</sup> of the membrane. If we represent the surfaces of the two membranes by  $\omega_1$  and  $\omega_2$ , then we have, therefore:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= -\omega_1 \alpha_1 + \omega_2 \alpha_2 & \beta &= -\omega_1 \beta_1 + \omega_2 \beta_2 \\ \gamma &= -\omega_1 \gamma_1 + \omega_2 \gamma_2 & \mu &= -\omega_1 \mu_1 + \omega_2 \mu_2 \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

If we now represent the composition of the stationary liquid  $u$  by  $x$  and  $y$ , so that in (33) we must put  $x' = x$  and  $y' = y$ , then follows from (33) and (37):

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{-\omega_1 \alpha_1 + \omega_2 \alpha_2}{-\omega_1 \mu_1 + \omega_2 \mu_2} & y &= \frac{-\omega_1 \beta_1 + \omega_2 \beta_2}{-\omega_1 \mu_1 + \omega_2 \mu_2} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

by which, as we shall see further on, the composition of the stationary liquid  $u$  has been determined.

The quantities  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  [viz. the quantities of  $X$ , diffusing towards the left in system (28) per second through 1 cM<sup>2</sup> of the membrane  $M_1$  and  $M_2$ ] are determined by:

$$\alpha_1 = \varphi_1(x' y') \quad \text{and} \quad \alpha_2 = \varphi_2(x' y') \quad (39)$$

in which  $x'$  and  $y'$  indicate the composition of the variable liquid  $z$ . The function  $\varphi$ , however, contains besides the composition of the invariant liquid  $i_1$  and the magnitudes, determining the nature of the membrane. The same obtains for  $\varphi_2$  with respect to the invariant liquid  $i_2$  and the membrane  $M_2$ .

Of course corresponding functions obtain for  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$ . When the variable liquid  $z$  of system (28) passes into the stationary liquid  $u$  of (29), then in (39) we must put  $x' = x$  and  $y' = y$ . We now see that we may write the two equations (38) in the form :

$$F_1(xy) = \frac{\omega_1}{\omega_2} \quad \text{and} \quad F_2(xy) = \frac{\omega_1}{\omega_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

so that  $x$  and  $y$  and the ratio  $\omega_1 : \omega_2$  must satisfy two equations. From this it appears that the composition ( $xy$ ) of the stationary liquid  $u$  depends upon :

- a. the composition of the two invariant liquids  $i_1$  and  $i_2$ .
- b. the nature of the two membranes and the ratio of their surfaces.

So with every definite ratio  $\omega_1 : \omega_2$  the stationary liquid  $u$  has a definite composition, which is determined by (40).

We now imagine the invariant liquids  $i_1$  and  $i_2$  and the stationary liquid  $u$  of the systems (28) and (29) in fig. 1 (Comm. II) represented by the points 1, 2 and  $u$ . If we now imagine a variable liquid in the point  $a$  ( $b$ ,  $c$  or  $d$ ), then this proceeds along the path  $au$  ( $bu$ ,  $cu$  or  $du$ ) ; so we have a bundle of paths, all meeting and terminating in point  $u$ . The direction of the tangent to an arbitrary point of a path, is determined by :

$$\frac{dy'}{dx'} = \frac{\beta - y'\mu}{\alpha - x'\mu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

as follows from (32).

If we now imagine the variable liquid  $z$  in the vicinity of the stationary point  $u$ , then we may put :

$$x' = x + \xi \quad \text{and} \quad y' = y + \eta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

in which  $\xi$  and  $\eta$  are very small. Instead of (41) we then may write :

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{\beta - (y + \eta)\mu}{\alpha - (x + \xi)\mu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

When  $x'$  and  $y'$  approach  $x$  and  $y$ , then as the osmosis in the stationary point still continues all the time,  $a_1 = \varphi_1(x'y')$  and  $a_2 = \varphi_2(x'y')$  will not approach zero, but definite values, which we shall call  $a_{1.0}$  and  $a_{2.0}$ .

For small values of  $\xi$  and  $\eta$  we then have :

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= a_{1.0} + A_1 \xi + A'_1 \eta; & a_2 &= a_{2.0} + A_2 \xi + A'_2 \eta \\ \alpha &= -\omega_1 a_{1.0} + \omega_2 a_{2.0} + (-\omega_1 A_1 + \omega_2 A_2) \xi + (-\omega_1 A'_1 + \omega_2 A'_2) \eta \end{aligned} \right\} \quad (44)$$





**Physiology.** — *Labyrinthreflexe nach Abschleuderung der Otolithenmembranen bei Meerschweinchen.* Von A. DE KLEYN und C. VERSTEEGH.

(Communicated at the meeting of June 27, 1931.)

In früheren Arbeiten <sup>1)</sup> konnten die klinischen Beobachtungen mitgeteilt werden, die an verschiedenen Meerschweinchen nach Abschleuderung der Otolithenmembranen durch Zentrifugieren nach der Methode von WITTMACK gemacht worden sind.

Von den Labyrinthreflexen waren bei den Tieren nach dem Zentrifugieren noch die Reflexe auf Drehung und auf Progressivbewegung auslösbar, während die tonischen Reflexe verschwunden waren. Die ganze Untersuchung fand auf die folgende Weise statt: Vor dem Zentrifugieren wurden bei den Meerschweinchen die verschiedenen Labyrinthreflexe genau untersucht und nur diejenigen Tiere fanden in den Versuchen Verwendung, bei denen alle Reflexe normal vorhanden waren. Nachdem die Tiere zentrifugiert worden waren, wurde die Untersuchung der Labyrinthreflexe wiederholt. Nach längerer oder kürzerer Zeit wurden die Tiere dann dezerebriert, um die tonischen Labyrinthreflexe auf die Muskeln der Extremitäten genau untersuchen zu können, während mittels einer anatomischen Untersuchung in Serienschnitten kontrolliert wurde, ob die Otolithenmembranen durch das Zentrifugieren tatsächlich ganz abgeschleudert waren. Einige Bemerkungen über die früher veröffentlichten Protokolle mögen hier eingefügt werden:

Bei der Mitteilung dieser Protokolle haben sich einige Undeutlichkeiten eingeschlichen, welche eventuell Veranlassung zu Verwirrungen geben könnten. Wenn darin gesagt wird „Augendrehsreaktionen normal vorhanden“ so muss dies eigentlich heissen: Augendrehsreaktionen vorhanden, da keine quantitativen Versuche gemacht worden sind. Ausserdem wurde auch nicht vermerkt, dass von den Augendrehsreaktionen und -nachreaktionen, bzw. -nystagmus nur die horizontalen und nicht auch die vertikalen und rotatorischen untersucht wurden.

In den vorigen Mitteilungen haben wir die folgenden Gruppen von Tieren beschrieben:

a. 3 Tiere, bei denen nach Zentrifugieren die Reflexe auf Bewegung vorhanden, die tonischen Reflexe dagegen verschwunden waren und die mikroskopische Untersuchung nachwies, dass die Otolithenmembranen

<sup>1)</sup> MAGNUS R. und DE KLEYN A. Proceedings 23, 1920. 907. S. auch Proceedings 25, 1922. 256 und Proceedings 27, 1923. 201. Uebrigens DE KLEYN A. und MAGNUS R. Pflügers Archiv 186. 1921. 61 und DE KLEYN A. und LUND R. Acta oto-laryngologica 6. 1924. 92.

abgeschleudert waren. Diese Tiere wurden 2, 2, und 8 Tage nach dem Zentrifugieren getötet.

b. 4 Tiere, bei denen ebenfalls die Reaktionen auf Bewegung erhalten und die tonischen Reflexe verschwunden waren, die jedoch nur klinisch untersucht worden sind (7—9 Tage nach dem Zentrifugieren getötet).

c. 1 Tier (4 Tage nach dem Zentrifugieren getötet), bei dem infolge einer weitläufigen Blutung das eine Labyrinth ganz ausgeschaltet war, worauf übrigens schon die klinische Untersuchung hinwies (asymmetrische Reflexe auf Drehung).

d. 1 Tier, bei dem nach dem Zentrifugieren alle Reflexe normal waren und es sich bei der anatomischen Untersuchung herausstellte, dass die Otolithenmembranen auch nicht abgeschleudert waren.

Ausser diesen schon beschriebenen Fällen stehen uns jetzt noch 19 zur Verfügung, die sowohl klinisch als anatomisch untersucht worden sind. 2 Tiere wiesen bei vollkommen abgeschleuderten Otolithenmembranen das oben beschriebene klinische Bild auf: vorhandene Bewegungs- und fehlende tonische Reflexe. Bei 5 Tieren stellte sich bei der anatomischen Untersuchung heraus, dass die Otolithenmembranen gänzlich, oder so gut als gänzlich an Ort und Stelle geblieben waren. In Uebereinstimmung hiermit waren bei diesen Tieren alle Labyrinthreflexe vorhanden.

Ausdrücklich möge hier jedoch darauf hingewiesen werden, dass obiges keineswegs sagen will, dass das Zentrifugieren überhaupt keinen Einfluss auf die Labyrinthreflexe ausgeübt habe. Die nur qualitativ ausgeführten Versuche können hierüber keinen Aufschluss geben. Verlässliche quantitative Untersuchungen der verschiedenen Labyrinthreflexe sind augenblicklich noch nicht ausführbar. Dies gilt in erster Linie in Bezug auf die meisten tonischen Labyrinthreflexe und Reaktionen auf Progressivbewegungen, aber auch bei der quantitativen Bestimmung der Drehreflexe stösst man auf sehr grosse Schwierigkeiten.<sup>1)</sup>

Bei mehreren von den übrigen Tieren stellte sich heraus, dass die tonischen Labyrinthreflexe auf verschiedene Weise gestört waren. Wir haben gehofft, durch eine genaue Vergleichung der klinischen Erscheinungen mit den gefundenen anatomischen Abweichungen nähere Aufschlüsse zu erhalten über die Auslösungsstellen der verschiedenen Labyrinthreflexe im peripheren Labyrinth. Durch verschiedene Umstände war es uns erst jetzt möglich, die klinischen und anatomischen Abweichungen genau zu studieren. Dabei kamen einige merkwürdige Befunde ans Licht, die leider zwar zeigten, dass unsere Hoffnung vorläufig nur eitel war, die jedoch immerhin für unsere Auffassung der Labyrinthreflexe u.E. nicht ohne Bedeutung sind.

Obwohl früher gezeigt werden konnte<sup>2)</sup>, dass nach doppelseitiger Exstirpation der beiden maculae sacculi die bisher bekannten labyrinthären Reflexe noch ohne Ausnahme und scheinbar unverändert ausgelöst wer-

<sup>1)</sup> S. u. A. DUSSER DE BARENNE J. und DE KLEYN A. Graef's Archiv 111, 1923, 374.

<sup>2)</sup> VERSTEEGH, C. Acta Otto-Laryngol. 11. 1927. 393.

den können und es also wahrscheinlich für die von uns untersuchten Labyrinthreflexe nicht von Bedeutung ist, ob die Sacculusotolithenmembranen abgeschleudert sind oder nicht, wurde doch bei obigen Tieren der Zustand der Sacculusmembranen immer genau untersucht. Von den Resultaten dieser Untersuchung möge jetzt schon kurz das folgende mitgeteilt werden. Eine ausführliche Beschreibung möge für eine spätere Arbeit vorbehalten werden.

1. *Es ist möglich, dass kürzere oder längere Zeit nach Abschleuderung der Otolithenmembranen doch wieder tonische Labyrinthreflexe auftreten können.* Diese Auffassung stützt sich u.a. auf die folgenden Beobachtungen:

Meerschweinchen 11: Beide Utriculusmembranen vollkommen abgeschleudert, beide Sacculusmembranen ebenfalls, bis auf einen ganz kleinen Teil der linken, der an der ventralen Wand hängen geblieben ist. Trotz diesem Befund wurden nach Dezerebrierung sogar sehr lebhafte tonische Labyrinthreflexe auf die Extremitäten gefunden.

Meerschweinchen 17: Linke Utriculus- und Sacculusmembranen vollkommen abgeschleudert, rechte Utriculus- und Sacculusmembranen grösstenteils in situ. Trotz dieser einseitig vollkommenen Abschleuderung der Otolithenmembranen waren alle tonischen Labyrinthreflexe symmetrisch auslösbar (nur eine leichte Grunddrehung war vorhanden). Wenn die Maculae ohne Otolithenmembranen keine tonischen Reflexe auslösen würden, so müsste man auf jeden Fall eine starke Asymmetrie erwarten, ähnlich derjenigen, welche die tonischen Labyrinthreflexe nach einseitiger Maculaausschaltung<sup>1)</sup> aufweisen.

Meerschweinchen 9: Linke Utriculusmembran und beide Sacculusmembranen gänzlich abgeschleudert, rechte Utriculusmembran grösstenteils in situ. Obwohl hier also nur eine Utriculusmembran funktionierte, waren doch alle tonischen Labyrinthreflexe symmetrisch vorhanden.

Auch — bei einigen anderen Tieren sind noch ähnliche Beobachtungen gemacht worden, — diese drei Beispiele mögen jedoch genügen, um zu zeigen, dass auch ohne Otolithenmembranen tonische Labyrinthreflexe auslösbar sind.

2. *Obwohl in 4 Fällen eine der Otolithenmembranen gegen eine von den Cristae der Bogengänge angeschleudert und dort haften geblieben war, zeigte nur ein Tier (Meerschweinchen 5) einen spontanen Augen- und Kopfnystagmus, und auch dieses nur an dem Tage, an dem es zentriert worden war.*

Da in dem Moment der Anschleuderung der Otolithenmembran gegen die Crista eine Untersuchung der Tiere natürlich nicht ausführbar ist, bleibt es möglich, dass ein ganz kurz dauernder Nystagmus hierdurch ausgelöst wird, ohne bemerkt zu werden; merkwürdig ist jedenfalls, dass von dem Moment an, dass die Tiere untersucht werden können, in vielen

1) VERSTEEGH C. Acta Oto-Laryngol. 11. 1927. 393.



Fällen der bleibende Kontakt der Membran mit der Crista keinen spontanen Kopf- und Augennystagmus als Zeichen einer wahrnehmbaren Irritation der Crista verursacht.

Nebenbei sei bemerkt, dass im Gegensatz zu den Beobachtungen von NYLEN <sup>1)</sup> in keinem von unseren Fällen ein Kopflage-nystagmus der Augen wahrgenommen wurde, auch dann nicht, wenn die Otolithenmembranen nur an einer Seite abgeschleudert waren. Unter welchen bestimmten Umständen das von NYLEN beobachtete Phenomen zur Beobachtung kommt, müsste noch näher untersucht werden.

3. *Schliesslich noch einige Bemerkungen über die Auslösungsstelle der Progressivreaktionen.* Seinerzeit wurde auf Grund dessen, dass die Progressivreaktionen noch auslösbar waren nach Abschleudern von allen vier Otolithenmembranen, angenommen, dass diese Reaktionen auch in den Bogengängen ausgelöst werden können, obwohl schon damals darauf hingewiesen wurde, dass hiermit keineswegs gesagt werden soll, dass die Otolithenorgane nicht auch als Auslösungsstelle in Betracht kommen können. <sup>2)</sup>

Unter 1. konnte gezeigt werden, dass für die Auslösung der tonischen Labyrinthreflexe die Otolithenmembranen nicht unbedingt notwendig sind. Hieraus ergibt sich von selbst die Frage, ob das Vorhandensein von Progressivreaktionen nach dem Zentrifugieren nicht ausschliesslich in dem Sinne gedeutet werden darf, dass die membranlosen Maculae auch auf Progressivbewegungen reagieren können.

Mehr Sicherheit wäre über diese Frage zu bekommen, wenn man bei den Versuchstieren den N. utricularis doppelseitig durchschneiden würde. Bei den oben angeführten Versuchen <sup>3)</sup> war dies nur einseitig geschehen. Nach einem derartigen Eingriff ist das Weiterbestehen der Progressivreaktionen nicht beweisend, da auch nach einseitiger totaler Labyrinthextirpation noch Progressivreaktionen auftreten.

Doch bleibt es merkwürdig, dass in beinahe allen Fällen schon unmittelbar nach dem Zentrifugieren und der Abschleudern der Otolithenmembranen bei fehlenden tonischen Labyrinthreflexen sowohl Dreh- als Progressivreaktionen gut auslösbar waren, während in allen unseren Fällen, in denen die tonischen Labyrinthreflexe nach dem Zentrifugieren mehr oder weniger gestört waren, die Dreh- und Progressivreaktionen immer ausgelöst werden konnten.

Würden die Progressivreaktionen ausschliesslich in den Otolithenorganen ausgelöst, so wäre es nicht gut erklärlich, dass bei einer starker Beschädigung dieser Organe in den allermeisten Fällen sogar unmittelbar nach der Beschädigung, keine Störungen der Progressivreaktionen zur Beobachtung kommen.

<sup>1)</sup> NYLEN C. Acta Oto-Laryngol. 9. 1926. 179.

<sup>2)</sup> u.A. DE KLEYN A. Jahresberichte über die Ges. Physiologie 1920. S. 300

<sup>3)</sup> VERSTEEGH C. Acta Oto-Laryngol. 11. 1927. 393.



Physiologisch müssen die Progressivreaktionen jedenfalls zu den Bewegungs- und nicht zu den Lagereflexen gerechnet werden. Bleiben doch diese letzteren so lange bestehen, wie eine bestimmte Stellung des Kopfes, d.h. der Labyrinth im Raume beibehalten wird, während die Bewegungsreflexe im Vergleich mit den tonischen Labyrinthreflexen immer nur kurzdauernd sind und nur dann auftreten wenn der Kopf bzw. die Labyrinth bewegt werden. Auch kann man im allgemeinen sagen, dass die tonischen Labyrinthreflexe eine längere Latenzzeit zeigen als die Bewegungsreflexe.

Es wird aber noch vieler Experimente bedürfen, um mit grösserer Sicherheit feststellen zu können, wo man sich anatomisch die Auslösungsstellen der verschiedenen Labyrinthreflexe denken muss.

---

**Physiology.** — *Disturbances of the movements of the alimentary canal after unilateral labyrinth-extirpation in cats.* By J. LE HEUX and A. DE KLEYN. (University Pharmacological Institute, Utrecht.) Comm. I.

(Communicated at the meeting of June 27, 1931.)

From clinical observations we know that changes in the function of the labyrinths are often accompanied by disturbances of the movements of the alimentary canal. It is a remarkable fact, however, that but few experiments have been carried out to investigate this phenomenon. KREMER and SPIEGEL and DEMETRIADES have described experiments in which they observed an increase in the contractions of the stomach and the loops of the small intestine after caloric stimulation of the labyrinths. KREMER <sup>1)</sup> studied and registered the movements of the stomach by means of a balloon, introduced into this organ. SPIEGEL and DEMETRIADES <sup>2)</sup> used the method of TRENDELENBURG <sup>3)</sup> by registering directly the movements of the intestinal loops. None of these methods strictly preserve the normal state of the animal, however, and allow it to digest its food in its usual manner. We have therefore used the well-known method of CANNON <sup>4)</sup> in which the movements and the rate of passage of the food through the alimentary canal are observed by means of X rays, and in this way have preserved more natural conditions during our experiments.

The animals <sup>5)</sup> fasted during the 24 hours previous to being fed in order to make certain that the alimentary canal should be empty. They were then either permitted to eat voluntarily or were fed from a spoon. The amount of food given was 25 ccm mashed potatoes mixed with 10 gr. barium sulphate.

Fifteen to twenty minutes after the feeding the animals were fixed in suitable holders observed by means of X rays and the findings recorded. Half an hour later they were again observed and after another half an hour the third examination took place. Thereafter the animals were examined at hourly intervals for 8 hours.

During the examination by X rays the animals were placed on an animal holder and the shadows were observed on a fluorescent screen, which was placed on the animal's belly. The outlines of the gastric and

<sup>1)</sup> KREMER, J., Dissertatie, Amsterdam 1921.

<sup>2)</sup> SPIEGEL, E. and DEMETRIADES, TH., Monatssch. f. Ohrenheilk. 58. 1924. 63.

<sup>3)</sup> TRENDELENBURG, P., Zeischr. f. Biologie, 61, 1921. 549.

<sup>4)</sup> CANNON, W. B., The Mechanical Factors of Digestion, 1911.

<sup>5)</sup> We used cats only.

the intestinal contents were traced on transparent tissue paper laid over the glass. In this way by comparing the different records it becomes possible to judge the course of the digestion at different times after feeding. Only during the brief periods of making the records were the animals in any way disturbed.

The figures show the course of digestion in different animals. On the abscissa the time is set out in hours. The ordinates represent total length of the loops of the small intestine in cm. measured from the different records by means of a curvimeter. The arrow in the diagrams points out the moment at which the first shadow is to be observed in the large intestine, indicating in this way the time required for passage through the stomach and the small intestine. The line below the diagrams shows the time during which food still remains in the stomach.

After observing a series of normal animals, a second series of animals was observed after unilateral labyrinth-extirpation. The method of labyrinth-extirpation used in our laboratory is briefly this:<sup>1)</sup> under ether narcosis the bulla ossea is opened and after a part of the promontorium has been removed the labyrinth is extirpated. The next day the animals, which have fasted for 24 hours, are examined by X rays, after being given the above mentioned food.

The animals after unilateral labyrinth-extirpation show an obvious difference from normal animals. Fifteen or twenty minutes after normal animals are fed, the pyloric end of the stomach is already largely filled; lively peristalsis can be observed and the food seen to pass continually from the stomach into the small intestine. Not so in animals which have undergone unilateral labyrinth-extirpation. In these, after the lapse of the same period, almost all the food is still in the relaxed fundus, and only a very thin shadow is observed in the pyloric vestibule, while there is no passing at all into the small intestine. At the next X ray examination the pylorus of the operated animals is filled a little more. But the movements of this part of the stomach are still very feeble and on the whole very little food has passed into the small intestine. Further, in the subsequent X ray examinations it is very noticeable that the movements of the stomach in the operated animals keep very much behind those in the normal ones. In a few cases the stomach revealed the phenomenon which MAGNUS<sup>2)</sup> observed as an effect of morphine. Here the shadows of the fundus and of the pyloric and of the stomach are separated from each other in consequence of a spasm of the middle part of the stomach, which of course also involves a slower passage of food.

In the operated animals the movements of the small intestine also are quite different from those in normal ones. The rythmical segmentation is not so lively by far and less frequent peristalsis can be observed. However the difference is not so prominent here as in the stomach. In the

<sup>1)</sup> DE KLEYN, A., *Pflügers Archiv*. 145. 1912. 549.

<sup>2)</sup> MAGNUS, R., *Münchener Med. Wochenschr.* Nr. 29. 1907. 1.

large intestine the influence of the unilateral extirpation of the labyrinth appears still less marked. If the time is noted, which the food takes to pass the proximal end of the large intestine in normal animals and in operated ones, we observe that it needs in both cases about three or four hours.

Fig. 1. shows the average of the records of 6 normal animal (continuous line) and of 6 animals after unilateral labyrinth-extirpation (dotted line).

In this figure we see that in the experiments with normal animals the small intestine is filled quickly; the maximum of filling is reached between the 2nd and 3rd hour, after which the food passes on rather quickly, so that the small intestine is practically empty 8 hours after the animal has been fed. After  $3\frac{1}{2}$  hours the stomach is empty, and at the same time the large intestine begins to fill. In animals in which one labyrinth has been extirpated, the filling of the small intestine is much slower. Only after 6 hours is the maximum reached and the maximum lies much lower than in the normal experiments. A short time later the large intestine begins to fill. This event, however, is not accompanied by a noticeable descent of the curve, because there is still some food passing from the stomach into the small intestine. Only 8 hours later is the stomach quite empty. By that time the small intestine is still filled over a great distance. Vomiting, a disturbance very often occurring in men, was observed only once in all our animals.

This diminishing influence on motility, exerted by extirpation of one labyrinth on the passage of food through the alimentary canal, is of a transient nature like several other phenomena following unilateral laby-

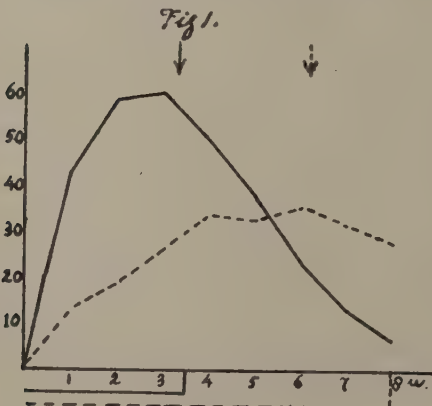


Fig. 1.

—— Normal animal.  
 ..... After unilateral labyrinth-extirpation.

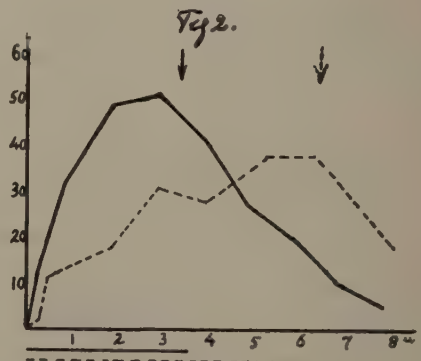


Fig. 2.

—— Opening of the bulla ossea and lesion of the mucous membrane and sympathetic nerves on one side.  
 ..... The same animal after labyrinthextirpation on the same side.

rinth-extirpation (e.g. nystagmus etc.) Ten to twelve days after the operation the records do not differ from those obtained in normal animals.

In a few cases we extirpated both labyrinths, but found, however, that this did not diminish the movements of the alimentary canal to a higher degree than did unilateral extirpation.

In the above-mentioned experiments the loss of function of one labyrinth is the most probable cause of the diminished movements of the alimentary canal; but it is also conceivable that the narcosis of the previous day might be responsible for it. The same may be said of the injury of the middle ear during operation and of the consequent and inevitable destruction of the sympathetic nerves to the eye; which in the cat pass by way of the middle ear.<sup>1)</sup> In another series of experiments the operation was therefore performed in two stages. In the first stage the bulla ossea was opened under ether anaesthesia and a large part of the mucous membrane of the middle ear was destroyed, especially the part with the sympathetic nerves to the eye. After this operation the animals only showed the well-known triad on the operated side, viz. narrow palpebral fissure, closed third eyelid and more or less narrow pupils. When these animals were examined next day by the X rays, the records were absolutely the same as those of normal animals (Fig. 2. continuous line —).

Second stage: some weeks afterwards the labyrinth was extirpated in the same animals on the same side. The disturbances of the movements of the alimentary canal now showed themselves in the same form and the same rate as in the experiments mentioned above (Fig. 2. dotted line —). It must be therefore the loss of function of the labyrinth which causes these disturbances of motility.

The question which of course arises next is: along which reflex arc do the impulses pass which cause these changes in the intestinal movements? In a further communication we shall discuss this question after describing a series of experiments in which the vagus and splanchnic nerves were severed and the influence of certain drugs on these phenomena was studied.

---

<sup>1)</sup> DE KLEYN, A., Zentralblatt f. Physiologie 26. 1912, 1. DE KLEYN A. und SOCIN CH. Pflügers Archiv 160, 1915, 407. DE BURLET H. Ibid. p. 416.



**Physics.** — *Untersuchung über den Einfluss von Druck und Zug auf den spezifischen Widerstand von Wismut Einkristallen.* Von O. TRAPEZNIKOWA. (Mitteilung N<sup>o</sup>. 215c aus dem Physikalischen Institut, Leiden). (Communicated by Prof. W. J. DE HAAS).

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

*Einleitung.* Nach den Untersuchungen von KAPITZA verhält die elektrische Leitfähigkeit von Wismutkristallen unter Druck und Zug sich ganz anormal. Eine normale Erscheinung der Wismut Einkristalle sollte sein, dass diese „Cracks“ zeigten und KAPITZA hat die Existenz der „Cracks“ herangezogen um das eigentümliche Benehmen des Wismuts bei Temperaturänderung und in hohen magnetischen Feldern zu erklären. Proc. Royal. Soc. A, Vol. 119, 1928, p. 378 <sup>1)</sup>.

Auf Anregung von Prof. W. J. DE HAAS habe ich die Versuche von KAPITZA wiederholt und zwar mit einem Apparat der fast der nämliche als der von KAPITZA benutzte war.

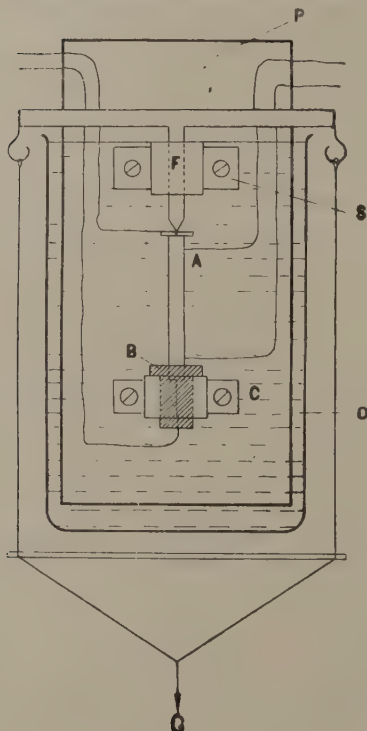


Fig. 1.

§ 1. Die benutzten Wismut Einkristalle wurden von Dr. L. SCHUBNIKOW vom reinsten Wismut angefertigt.<sup>2)</sup> Spektroskopisch lassen sich keine Unsauberkeiten in dem benutzten Wismut nachweisen.

Röntgenografisch zeigten die Einkristalle nie die von KAPITZA beobachteten Interferenzringe, während die Reflexionen ebenso scharf waren wie beim Kalkspath. Die benutzten Kristalle waren 25 mm. lang, von quadratischem Querschnitt mit 2.5 mm. Kantenlänge. Für die Widerstandsbestimmung waren vier Kupferdrähte angeschweisst. Die Drähte sind in der Figur 1 ersichtlich; sie sind nicht mit einer Buchstabe markiert. Die Widerstandsmessungen wurden mit dem Thermokraftfreien Kompensationsapparat von DIESELHORST ausgeführt.

<sup>1)</sup> Siehe auch BORELIUS und LINDH, Ann. der Physik Vol. 51, p. 613, 1916. Auch die Bemerkung von A. GOETZ, Proc. Nat. Acad. of Sciences Vol. 16, p. 105, 1930.

<sup>2)</sup> Ähnliche Einkristalle sind in den Untersuchungen von SCHUBNIKOW und DE HAAS benutzt worden. Proc. Royal Academy Amsterdam, 1930, vol. XXXIII, Nos. 2, 4, 5. Comm. Leiden 207a, 207c, 207d, 210a, 210b.

§ 2. Fig. 1 zeigt den für die Messungen benutzten Druckapparat. Er ist in der Hauptsache dem von KAPITZA benutzten ähnlich.

A ist der Einkristall; er ist mit einer Art Zement zentrisch in dem Elfenbeinstück B eingekittet. Das Elfenbeinstück ist wiederum zentrisch in ein Loch in dem festen metallischen Stück C eingelassen.

Oben in der Figur 1 sieht man ein zweites festes Stück S, zentrisch von einem Loch durchsetzt, in dem der Stab F gleiten kann. Dieser Stab trägt einen Querbalken, und der Stab A kann mittels in G aufgehängter Gewichte belastet werden. Das untere Ende des Stabes F ist konisch abgedreht und ruht in einer kleinen Vertiefung einer Kupferplatte die glatt auf Stab A angebracht worden ist. In dieser Weise ist dafür Sorge getragen, dass die Belastung von Stab A genau zentrisch ausgeübt wird.

Die ganze Apparatur wurde in Öl gesetzt, da sonst die Temperatureinflüsse für genaue Messungen viel zu gross sind. Um eine gleichmässige Temperatur zu erlangen wurde das Öl mittels einer kleinen Pumpe gerührt.

### § 3. Die Messungen.

Die Widerstands-Druckkurve wurde in der Weise bestimmt, dass

TABELLE.

$\varrho_{16^{\circ}\text{C.}} \cdot 10^4 \Omega$	$p \frac{\text{gram}}{\text{mm}^2}$	$\varrho_{16^{\circ}\text{C.}} \cdot 10^4 \Omega$	$p \frac{\text{gram}}{\text{mm}^2}$
1.380	0	1.376	158
1.380	18.0	1.376	0
1.380	0	1.376	175
1.380	35	1.375	0
1.381	53	1.375	193
1.379	0	1.374	0
1.379	70	1.375	210
1.380	0	1.374	0
1.378	88	1.375	228
1.377	0	1.375	245
1.376	105	1.375	263
1.377	0	1.373	0
1.377	123	1.373	280
1.377	0	1.373	298
1.377	140	1.372	0
1.376	0		

zuerst der Widerstand ohne Belastung gemessen wurde, dann mit einer bestimmten Belastung und schliesslich wieder ohne Belastung.

In dieser Weise wurde festgestellt, dass bis zu einer Belastung von  $300 \text{ gr/mm}^2$  kein Unterschied von mehr als  $1^0_{00}$  (Grenze der Messgenauigkeit) zwischen den Punkten mit und ohne Belastung existierte.

Bisweilen ändert sich der Widerstand sprunghaft durch Zwillingsbildung und diese Änderung kann durch fortnehmen der Belastung natürlich nicht rückgängig gemacht werden.

Durch spezielle Versuche, in denen nach jeder Belastung der Kristall wieder geätzt wurde, konnte festgestellt werden, dass Zwillingslamellen schon bei einer Belastung von  $70 \text{ gr/mm}^2$  auftreten können.

Aus den Messungen ist die Folgerung zu ziehen, dass bei guten Einkristallen von Wismut weder Risse, noch „Cracks“ auftreten.

Zum Schlusse geben wir eine Tabelle und die Figuren 2, 3 und 4.

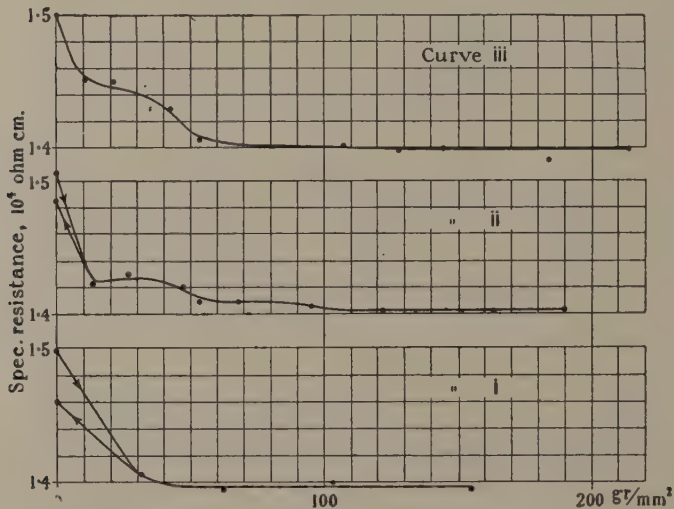


Fig. 2.

In Fig. 2 sind die Beobachtungen von KAPITZA, in Fig. 3 in demselben Massstab unsere Messungen dargestellt. Als Ordinaten sind die spezifischen Widerstände aufgetragen worden.

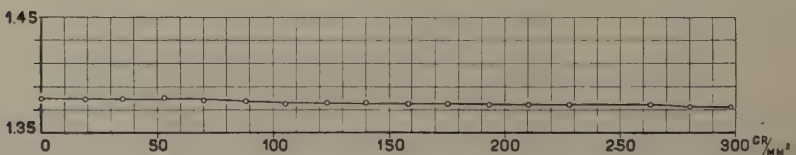


Fig. 3.

Fig. 4 zeigt in fünf Mal vergrößertem Massstab noch einmal unsere Messungen, wo man an bestimmten Stellen irreversible Änderungen durch Bildung von Zwillinglamellen sehen kann.

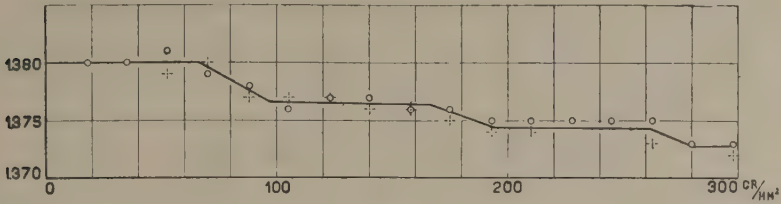


Fig. 4.

Die Versuche, welche mit dem Kristall unter Zug gemacht sind, zeigen gleichfalls keine Widerstandsänderung innerhalb der mit unserer Anordnung bestehenden Genauigkeitsgrenzen.

Mathematics. — Ueber die Konstruktion einer zu den irreduziblen Darstellungen halbeinfacher kontinuierlicher Gruppen gehörigen Differentialgleichung. Von H. CASIMIR. (Communicated by Prof. P. EHRENFEST).

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

In der Quantenmechanik des Kreisels gelangt man zu dem Ergebnis: die Matricelemente der irreduziblen Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe sind die Eigenfunktionen eines selbstadjungierten Differentialoperators zweiter Ordnung — nämlich des Schrödingeroperators für den Kugelkreisel. Zweck dieser Notiz ist zu zeigen wie man für jede halbeinfache Gruppe einen Differentialoperator angeben kann dessen Eigenfunktionen die Matricelemente der irreduziblen Darstellungen sind. Wir werden dabei nur die Hauptzüge des Beweises angeben.

**Vorbereitungen.** Es sei  $\mathfrak{G}$  eine geschlossene einfach zusammenhängende  $r$ -gliedrige kontinuierliche Gruppe mit halbeinfachem Lie'schem Gruppenkeim. Eine Umgebung  $U$  der Einheit  $E$  lässt sich dann kontinuierlich ein-eindeutig abbilden auf eine offene Teilmenge des  $r$ -dimensionalen Euclidischen Raumes und die Elemente  $\subset U$  können ein-eindeutig durch  $r$  Parameter  $\varphi^1, \dots, \varphi^r$  charakterisiert werden. Wir dürfen annehmen dass für  $E$   $\varphi^1 = \dots = \varphi^r = 0$ . Für ein gewisses,  $E$  enthaltendes  $U^* \subset U$  gilt: wenn  $S(\varphi) \subset U^*$ ,  $S(\varphi') \subset U^*$ , dann ist das Produkt  $S(\varphi') \cdot S(\varphi) = S(\varphi^*)$  mit  $S(\varphi^*) \subset U$  und:

$$\varphi^{*\lambda} = g^\lambda(\varphi', \varphi) \cdot \dots \cdot \dots \quad (1)$$

mit differentiabilem  $g^\lambda$ .

Es ist (erster Fundamentalsatz)

$$\frac{\partial \varphi^{*\lambda}}{\partial \varphi'^\rho} = d_{\rho}^{\lambda}(\varphi^*) \cdot c_{\rho}^{\mu}(\varphi')$$

Ist  $\delta S$  das zu den (infinitesimalen) Parameterwerten  $\delta \varphi^\mu$  gehörige Element dann ist:

$$\delta S \cdot S(\varphi) = S(\varphi^\lambda + d_{\mu}^{\lambda}(\varphi) \cdot \delta \varphi^\mu) \cdot \dots \cdot \dots \quad (2)$$

Für die Differentialoperatoren  $D_{\mu} = -d_{\mu}^{\lambda}(\varphi) \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi^{\lambda}}$  gilt (zweiter Fundamentalsatz):

$$D_{\mu} D_{\nu} - D_{\nu} D_{\mu} = c_{\mu\nu}^{\lambda} \cdot D_{\lambda}$$

Es ist wegen der vorausgesetzten Halbeinfachheit:

$$g_{\lambda\mu} = c_{\lambda\rho}^{\sigma} \cdot c_{\mu\sigma}^{\rho}$$

nicht ausgeartet. Es gibt also auch ein  $g^{\lambda\mu}$ .



**Satz I.** Ein Differentialoperator  $H = h^{\lambda\mu} D_\lambda D_\mu$  sei mit allen  $D_\rho$  vertauschbar; dann sind die Matrixelemente der irreduzibelen Darstellungen Eigenfunktionen von  $H$ .

*Beweis.* Es seien  $P(\varphi)$  die Elemente einer irreduzibelen Matrixdarstellung mit infinitesimalen Elementen  $M_\lambda$ . Aus (2) folgt:

$$(1 + \delta\varphi^\lambda \cdot M_\lambda) P(\varphi^\rho) = P(\varphi^\rho + d_\mu^\rho(\varphi) \cdot \delta\varphi^\mu).$$

Für die Matrixelemente ergibt sich:

$$-D_\lambda P_{sr}(\varphi^\lambda) = \sum_t (M_\lambda)_{st} P_{tr}(\varphi^\lambda);$$

daraus folgt:

$$HP_{sr} = \sum_t (h^{\lambda\mu} M_\lambda M_\mu)_{st} P_{tr}.$$

$h^{\lambda\mu} M_\lambda M_\mu$  muss mit allen  $M_\rho$  vertauschbar sein. Nach dem Burnside'schen Theorem ist deshalb

$$h^{\lambda\mu} M_\lambda M_\mu = \lambda \cdot 1$$

und

$$HP_{sr} = \lambda P_{sr}$$

**Satz II.** Der Operator  $G = g^{\lambda\mu} D_\lambda D_\mu$  ist mit allen  $D_\rho$  vertauschbar. Das folgt daraus dass: 1°.  $g^{\lambda\mu}$  mit den  $c_{\lambda\mu}^{\cdot\cdot v}$  invariant verknüpft ist, 2°. für  $D_\rho^* = (1 + \varepsilon^\lambda D_\lambda) \cdot D_\rho \cdot (1 - \varepsilon^\lambda D_\lambda)$  ( $\varepsilon^\lambda$  eine infinitesimale Konstante) die Relationen  $D_\mu^* D_\nu^* - D_\nu^* D_\mu^* = c_{\mu\nu}^{\cdot\cdot\lambda} D_\lambda^*$  (mit den alten  $c_{\mu\nu}^{\cdot\cdot\lambda}$ ) gelten.

Unter Zugrundelegung des, den Transformationen beider Parametergruppen gegenüber invarianten Volumelementes weist man leicht nach:

**Satz III.**  $G$  ist selbstadjungiert.

Zusammen mit den Voraussetzungen über die topologische Struktur unserer Gruppe folgt daraus:

a. die Eigenfunktionen bilden ein vollständiges Orthogonalsystem.

b. zu einem Eigenwert gehören nur endlich viele linear unabhängige Eigenfunktionen.

**Satz IV.** Jede Eigenfunktion des Operators  $G$  ist Linearkombination von Matrixelementen irreduzibeler Darstellungen.

*Beweis.* Es sei  $f(\varphi)$  eine Eigenfunktion. Als transformierte Funktion  $T_{\varphi'} f$  definieren wir die Funktion mit der Eigenschaft:

$$T_{\varphi'} f(\varphi^*) = f(\varphi)$$

wo  $\varphi^*, \varphi'$  und  $\varphi$  nach (1) zusammenhängen. Für infinitesimales  $\delta T$  hat man:

$$\delta T f = (1 + \delta\varphi^\lambda D_\lambda) f$$

und aus der Vertauschbarkeit aller  $D_\lambda$  mit  $H$  folgt: zusammen mit  $f$  ist  $\delta T f$  eine Eigenfunktion zum selben Eigenwert. Weil dies für eine jede infinitesimale Transformation gilt, gilt es auch für jede endliche Transformation: mit  $f$  ist auch  $T_{\varphi'} f$  Eigenfunktion. Weil zu einem Eigenwert nur endlich viele linear unabhängige Eigenfunktionen gehören, kann man eine aus endlich vielen, normierten, unitär-orthogonalen Eigenfunktionen  $f_n$  bestehende Basis einführen so dass jedes  $T_{\varphi'} f$  sich als Linearkombination der  $f_n$  ausdrücken lässt. Dann gilt:

$$T_{\varphi'} f_n(\varphi^*) = f_n(\varphi) = \sum_m R_{mn}(\varphi') f_m(\varphi^*)$$

wo die  $R(\varphi')$  eine Darstellung der Gruppe bilden. Durch geeignete Wahl des Funktionensystems  $f_n$  kann man sie ausreduzieren, also:

$$f_n(\varphi) = \sum_m P_{mn}(\varphi') f_m(\varphi^*)$$

$$f_m(\varphi^*) = \sum_n \bar{P}_{mn}(\varphi') f_n(\varphi)$$

Für  $\varphi = 0$  wird  $\varphi^* = \varphi'$  und:

$$f_m(\varphi') = \sum_n \bar{P}_{mn}(\varphi') f_n(0)$$

Weil auch die  $\|\bar{P}_{mn}\|$  eine Darstellung bilden ist unserer Satz bewiesen.

**Der Vollständigkeitssatz.** Man kann zeigen: die Matricelemente sind unitär-orthogonal. Aus unseren Ueberlegungen folgt: sie bilden ein vollständiges Orthogonalsystem; dieser Satz wurde von PETER und WEYL mit Hilfe einer Integralgleichung für die Matricelemente bewiesen.<sup>1)</sup>

**Erweiterung.**<sup>2)</sup> Auch wenn eine Realisierung unserer Gruppe  $\mathfrak{G}$  durch Transformationen einer beliebigen Mannigfaltigkeit (die natürlich gewisse einschränkende Bedingungen zu erfüllen hat) vorliegt kann man in analoger Weise vorgehen. Auch hier gibt es den  $D_\lambda$  analoge Operatoren  $U_\lambda$  und  $K = g^{\lambda\mu} U_\lambda U_\mu$  ist mit allen  $U_\rho$  vertauschbar. Die Eigenfunktionen bilden ein vollständiges Orthogonalsystem mit der Eigenschaft: Bei einer Transformation der Gruppe transformieren die Funktionen sich untereinander mit irreduzibelen Darstellungen der Gruppe. Solche Orthogonalsysteme sind nach anderen Methoden schon von CARTAN untersucht worden.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> F. PETER und H. WEYL. Math. Ann. **97**, 1927, 737.

<sup>2)</sup> Den Hinweis auf die Möglichkeit dieser Erweiterung verdanke ich einer brieflichen Bemerkung Herrn Prof. WEYLS.

<sup>3)</sup> E. CARTAN, Rend. Circ. Mat. Palermo, **53** (1929).

**Hydrodynamics.** — *Measurements on the distribution of the velocity, the shearing stress and the characteristic length in the boundary layer along a series of bars (Grating).* By B. G. VAN DER HEGGE ZYNEN. (Mededeeling No. 22 uit het Laboratorium voor Aero- en Hydrodynamica der Technische Hoogeschool te Delft). (Communicated by J. M. BURGERS.)

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

### § 1. *Introduction.*

Some years ago PRANDTL<sup>1)</sup> developed a method for the theoretical treatment of such cases of turbulent motion in which the shearing stresses due to viscosity play no part. In analogy with the kinetic theory of gases, an irregular secondary motion, superimposed on the mean flow, is ascribed to the fluid particles, leading to a mixing of fluid layers of different speed and so to the appearance of turbulent shearing stresses. The introduction of a "free path" characteristic for the turbulence, called "Mischungsweg" —  $l$  — by PRANDTL, is essential for the development of the considerations based upon this conception; its physical meaning is the distance over which the fluid particles, provided with a proper motion, may intrude regions of other mean velocity before giving up their individuality by mixing.

This fertile conception has been worked out by a number of investigators: by TOLLMIE<sup>2)</sup> for the case of free jets of air, by SCHLICHTING<sup>3)</sup> for the determination of the velocity distribution in the wake behind a cylinder, resp. two cylinders beside each other, by Miss SWAIN<sup>4)</sup> for the three dimensional case, while DÖNCH<sup>5)</sup> and NIKURADSE<sup>6)</sup> determined the characteristic length from their experiments on the velocity distribution in channels. In particular the paper "Mechanische Ähnlichkeit und Turbulenz" by VON KARMAN<sup>7)</sup> must be mentioned here, in which a simple formula for the relation between  $l$  and the velocity profile of the mean flow is deduced by making use of considerations of similarity.

---

<sup>1)</sup> L. PRANDTL, Über die ausgebildete Turbulenz; Verhandl. 2. Intern. Kongr. f. techn. Mechanik, Zürich, 1926, p. 62 (Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 5, 1925, p. 136).

<sup>2)</sup> W. TOLLMIE, Berechnung turbulenter Ausbreitungsvorgänge, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 6, 1926, p. 468.

<sup>3)</sup> H. SCHLICHTING, Über das ebene Windschattenproblem, Ingenieur-Archiv 1, 1930, p. 533.

<sup>4)</sup> L. M. SWAIN, On the turbulent wake behind a body of revolution, Proc. Roy. Soc. A. Vol. 125, 1929, p. 647.

<sup>5)</sup> F. DÖNCH, Untersuchungen über divergente und konvergente turbulente Strömungen mit kleinen Öffnungswinkeln, Forschungsheft VDI N<sup>o</sup>. 282, 1926.

<sup>6)</sup> J. NIKURADSE, Untersuchungen über die Strömungen des Wassers in konvergenten und divergenten Kanälen, Forschungsheft VDI N<sup>o</sup>. 289, 1929.

<sup>7)</sup> TH. VON KARMAN, Mechanische Ähnlichkeit und Turbulenz, Nachr. v. d. Gesellsch. d. Wissensch., Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1930.

The experimental investigations concerning the magnitude of  $l$  performed till now do not afford information about the distribution of this quantity over the boundary layer along a single wall; it would be an important factor for the knowledge of the structure of such a layer. To obtain data for this case experiments are carried out in the Laboratory for Aero- and Hydrodynamics of the Technical University, Delft, with a single "wall" consisting of a series of bars, arranged at constant intervals behind each other, with the triple purpose:

- a. the determination of the velocity distribution in the boundary layer in the case that only turbulent resistance forces are acting, at least viscosity plays a subordinate part; moreover the determination of the thickness of the boundary layer itself;
- b. the distribution of the shearing stresses in the interior of the turbulent boundary layer, including the resistance in the plane through the bars, giving the total resistance experienced by the grating;
- c. the determination of the characteristic length in a boundary layer along a wall with a well defined, constant "period", in this case equal to the distance of the bars.

The experiments described hereafter, being performed in 1930 and 1931, form a continuation and a supplement to the measurements on the velocity distribution in the boundary layer along a plane surface<sup>1)</sup> and those concerning a rough surface<sup>2)</sup>.

## § 2. Summary of the principal theoretical data about the shearing stress in the boundary layer.

The quantities mentioned sub *b* and *c* in the foregoing §: the shearing stress and the characteristic length, need a closer examination, which may precede the description of the experiments performed and the discussion of the results; in particular this is the case as the shearing stress has to be determined in an arbitrary point in the boundary layer, while moreover in general the flow outside of this layer is accelerated in downward direction.

The following calculation is based upon the momentum equation for a

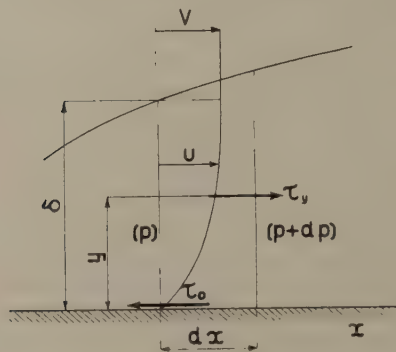


Fig. 1.

<sup>1)</sup> B. G. VAN DER HEGGE ZYNNEN, Measurements of the velocity distribution in the boundary layer along a plane surface (thesis Delft, 1924).

<sup>2)</sup> B. G. VAN DER HEGGE ZYNNEN, Experiments on the velocity distribution in the boundary layer along a rough surface; determination of the resistance experienced by this surface, Proc. Roy. Akad. Amsterdam, Vol. XXXI, 1928.

section of the boundary layer as given by VON KARMAN<sup>1)</sup>. When the breadth of this section is denoted by  $dx$  (see fig. 1) and the thickness of the layer by  $\delta$ , application of the formula to the entire thickness leads to :

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta \rho u^2 dy - V \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta \rho u dy = -\delta \frac{\partial p}{\partial x} - \tau_0 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

where  $V$  is the velocity outside of the boundary layer, which will be a function of  $x$ ;  $u$  is the velocity at a point  $x, y$  in the interior of the boundary layer;  $p$  is the pressure, and  $\tau_0$  is the shearing stress in the plane  $y = 0$ .

In the same way we find, integrating between 0 and  $y$  :

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_0^y \rho u^2 dy - u \frac{\partial}{\partial x} \int_0^y \rho u dy = -y \frac{\partial p}{\partial x} - \tau_0 + \tau_y \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

where  $\tau_y$  is the shearing stress in the plane  $y = \text{const}$ . The difference of (1) and (2) gives :

$$\tau_y = V \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta \rho u dy - \frac{\partial}{\partial x} \int_y^\delta \rho u^2 dy - u \frac{\partial}{\partial x} \int_0^y \rho u dy - (\delta - y) \frac{\partial p}{\partial x} \quad . \quad (3)$$

In this form (3) is not yet suitable for evaluation; dividing the first term of the right hand member of this equation into two parts as follows :

$$V \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta \rho u dy = V \frac{\partial}{\partial x} \int_0^y \rho u dy + V \frac{\partial}{\partial x} \int_y^\delta \rho u dy$$

and substituting  $-\rho V \frac{\partial V}{\partial x}$  in stead of  $\frac{\partial p}{\partial x}$ , we get after division by  $\rho V^2$ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\tau_y}{\rho V^2} = & \frac{\partial}{\partial x} \int_y^\delta \left(1 - \frac{u}{V}\right) \frac{u}{V} dy + \frac{\partial}{\partial x} \int_0^y \frac{u}{V} dy - \frac{u}{V} \frac{\partial}{\partial x} \int_0^y \frac{u}{V} dy + \\ & + \frac{\partial V}{\partial x} \frac{1}{V} \left[ 2 \int_y^\delta \left(1 - \frac{u}{V}\right) \frac{u}{V} dy + \int_0^y \frac{u}{V} dy - \int_y^\delta \frac{u}{V} dy - \frac{u}{V} \int_0^y \frac{u}{V} dy + \delta - y \right] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

The reduction introduced here, where  $u$  is expressed in terms of the local velocity  $V$  which is found at the same value of  $x$  just outside of the boundary layer, is chosen because in view of checking the hot wire anemo-

<sup>1)</sup> TH. VON KARMAN, Über laminare und turbulente Reibung, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 1, 1921, p. 235.



meter during the experiments it is easier to use this quantity than f.i. the velocity  $V_0$  at a fixed point upstream of the grating. The relation between  $V$  and  $x$  has then to be determined separately (see § 3).

Writing for shortness :

$$\frac{\partial V}{\partial x} = V'$$

and introducing the quantities :

$$I = \int_y^\delta \left(1 - \frac{u}{V}\right) \frac{u}{V} dy \quad ; \quad I_0 = \int_0^\delta \left(1 - \frac{u}{V}\right) \frac{u}{V} dy \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$Q = \int_y^\delta \left(1 - \frac{u}{V}\right) dy \quad ; \quad Q_0 = \int_0^\delta \left(1 - \frac{u}{V}\right) dy \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

(4) can be written :

$$\frac{\tau_y}{\rho V^2} = \frac{\partial I}{\partial x} + \left(1 - \frac{u}{V}\right) \frac{\partial}{\partial x} (Q - Q_0) + \frac{V'}{V} \left[ 2I + Q + \left(1 - \frac{u}{V}\right)(Q - Q_0 + y) \right] \quad (7)$$

At the surface, where  $y = 0$  and  $Q = Q_0$ , this expression reduces to :

$$\frac{\tau_0}{\rho V^2} = \frac{\partial I_0}{\partial x} + \frac{V'}{V} [2I_0 + Q_0] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

from which the total resistance can be obtained by integrating with respect to  $x$ . It is easily seen that at the outer side of the boundary layer, where  $y = \delta$  and  $\frac{u}{V} = 1$ , the shearing stress disappears.

Although the presence of the terms  $\frac{\partial I}{\partial x}$  and  $\frac{\partial(Q - Q_0)}{\partial x}$  in (7) renders the calculation of  $\tau_y$  difficult when one does not succeed in finding a general relation between  $u$  and  $y$ , it is possible by means of this formula to determine the shearing stress at an arbitrary point of the boundary layer provided a sufficient number of observations is available for the numerical evaluation. The way in which this is performed, is mentioned in § 4.

As for the characteristic length, we may mention that the turbulent shearing stress is expressed by the well known formula :

$$\tau = -\rho \overline{u'v'}$$

where  $\overline{u'v'}$  is the mean value with respect to time of the product of the secondary velocities superimposed upon the principal motion. The conception of PRANDTL is that  $u'$  as well as  $v'$  are proportional to the velocity gradient  $\frac{\partial u}{\partial y}$  in the mean flow, and so, in accordance with dimensional

considerations, the following expression is obtained :

$$\tau_y = \varrho l^2 \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| \frac{\partial u}{\partial y}$$

in which  $l$  is the characteristic length.

After a simple reduction in order to get an expression which can be applied to the experimental results, it is found

$$\frac{l}{\delta} = \frac{\sqrt{\frac{\tau_y}{\varrho V^2}}}{\frac{\partial u}{\partial \frac{y}{\delta}}} \dots \dots \dots (9)$$

The thickness of the boundary layer  $\delta$  and the velocity gradient can be read off immediately in the velocity diagrams, while  $\tau_y$  has to be calculated from (7).

### § 3. *Experiments performed.*

In order to investigate the velocity distribution in a boundary layer with turbulent shearing stresses only developing along a system of disturbing elements presenting a definite constant period, a series of knitting needles was used, placed one behind the other in such a way that they constituted together a grating with its plane in the direction of the flow. In accordance with the program in view the grating was constructed in such a way that it was possible to alter the distance between the needles, but provisionally the experiments were performed with one constant distance of 1 cm from center to center. All needles were parallel to each other and perpendicular to the direction of the flow ; they were of 0.30 cm diameter and of 46 cm length. By means of four strips of angle iron (1.5 by 1.5 by 0.3 cm and over 100 cm long) 100 of these needles were clamped at both ends, in such a way that they all constituted one plane ; the free length of the needles between the strips of angle iron was somewhat more than 40 cm. This grating was mounted by means of thin steel wire in the vertical median plane of the larger wind tunnel. The transverse bars, that were necessary in former experiments to connect the object with the vertical walls of the wind tunnel in order to avoid bending perpendicular to the direction of the flow, could be omitted here as the system of steel suspension wires was considered sufficiently rigid. The experimental arrangement is represented in fig. 2.

The constant velocity upstream of the grating was determined by means of a Pitot-tube according to PRANDTL (A in fig. 2), which in all experiments with  $V_0 = 1200, 1600$  and  $2400$  cm/sec had the same position (as indicated in fig. 2: 153 cm from the honey comb in the first part of the working section of the wind tunnel ; 36.5 cm above the underside and 20 cm from the

off-side vertical wall) ; the distance in the series with  $V_0 = 800$  cm/sec was somewhat greater. In view of the construction of the wind tunnel.

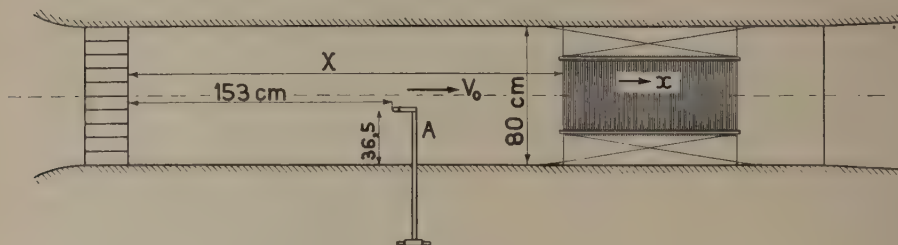


Fig. 2.

which did not allow a shift of the measuring instruments to all parts, the grating had to be shifted in some of the experiments in order to make accessible all sections in which the velocity distribution had to be measured. In most cases the distance from the honey comb to the first needle  $X$  was 250 cm ; in a few only it amounted to 210 cm.

The velocity distribution in the boundary layer has been determined by means of a hot wire anemometer (diameter of the platinum-iridium wire 0.0015 cm, length about 3 cm) as described in previous papers ; the usual method was modified slightly in order to obtain a higher degree of accuracy than before. This was obtained by balancing the electric current flowing through the hot wire with air at rest at the ammeter  $A_1$  (see wiring diagram fig. 3) by means of a secondary battery  $B_2$ , giving a constant repressing current  $i_0$  through  $A_1$  ;  $i_0$  itself is read off at  $A_2$ . In this case the full scale of  $A_1$  is available for reading the watts carried off by the air stream from the hot wire  $W$ . The constant resistances  $R_1$ ,  $R_1'$ , and  $R_2$ ,  $R_2'$  and the

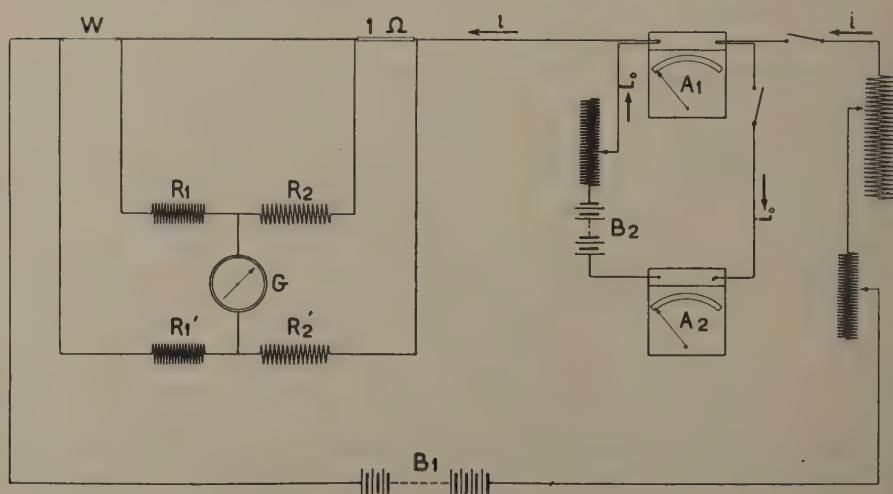


Fig. 3.

galvanometer  $G$ , forming a THOMSON-bridge arrangement, need no further explanation<sup>1</sup>).

The hot wire was mounted in a micrometer screw which permitted displacement perpendicular to the axis of the wind tunnel ( $y$  direction) and could be read in mm/100; in the direction of the axis of the tunnel (parallel to the plane of the needles) the hot wire could be shifted by hand or by means of a second micrometer screw ( $x$  direction).

In all, four series of experiments have been performed, viz. with constant values of  $V_0$  of 800, 1200, 1600 and 2400 cm/sec. The velocity distribution was measured in a plane perpendicular to the grating, dividing the distance between two adjacent needles into two equal parts.

The zero of the  $y$ -scale was chosen in the plane going through the centers of the needles; hence the value  $y=0$  corresponds to the vertical plane of symmetry of the grating. This value of  $y$  was obtained by displacing the hot wire so far to the off-side of the needles that it came in the plane tangent to the most outward generatrices of the needles, as could be checked by holding a piece of plate glass behind them, and then moving it backwards over 0.15 cm. With some care the reading of the micrometer for  $y=0$  could be done in this way with sufficient accuracy; to check this in the series with  $V_0=800$  cm/sec many experiments were extended over a few millimeters towards the negative side of  $y$  (the dimensions of the screw micrometer used did not allow to go far in that direction in view of the high value of  $\delta$  expected). In general a good symmetry was found, though some series point to a too high value of  $y$ . Comparison of the results obtained with  $V_0=800, 1200, 1600$  and 2400 cm/sec for the same values of  $x$  showed that the curves for  $V_0=1200, 1600$  and 2400 cm/sec usually coincided very well, whereas the curve for  $V_0=800$  cm/sec sometimes had to be shifted over a small distance. It was found also that the needles themselves were not perfectly straight, and deviations of the center line from the mean plane of the grating up to  $\frac{1}{4}$  mm occurred sometimes.

The experiments with  $V_0=1200, 1600, 2400$  cm/sec are performed at  $x=3.5; 5.5; 7.5; 9.5; 11.5; 13.5; 15.5; 17.5; 19.5; 21.5; 25.5; 29.5; 35.5; 40.5; 45.5; 50.5; 60.5; 70.5; 80.5$  and 90.5 cm from the center of the first needle; with  $V_0=800$  cm/sec moreover at  $x=1.5; 2.5; 4.5; 30.5; 55.5; 65.5; 75.5; 85.5$ ; and 95.5 cm but not at  $x=29.5$  cm.

The experiments have been completed by a series of pressure and velocity readings by means of a small Pitot-tube, which was shifted along the grating at the constant distance  $y=8$  cm (outside of the boundary layer) in downstream direction; the pressure head and the velocity head on this

<sup>1</sup>) A similar method for increasing the sensitivity of the hot wire arrangement is described by E. HUGUENARD, A. MAGNAN, A. PLANIOL: Sur une méthode de mesure de la vitesse et de la direction instantanées du vent, la Techn. Aéronautique, Nov., Dec. 1923, Jan., Feb. 1924, fig. 5. In view of the less satisfying results obtained thus far by us with an extra hot wire not exposed to the wind, as used by the investigators mentioned, the arrangement in the present researches seems to be more reliable, the second ammeter  $A_2$  giving a constant check on the repressing current.

Pitot-tube were read off against the same quantities on the Pitot-tube *A* in front of the grating. Former experiments had shown that an appreciable increase of velocity and decrease of pressure outside of the boundary layer had to be expected in the present case, which must be taken into consideration; the respective formulae are deduced in § 2. During these pressure readings the grating had the same position as in the boundary layer measurements, while also the position of Pitot-tube *A* was the same. They are performed with  $V_0 = 1200$  and  $2400$  cm/sec at  $x = 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$  and  $90$  cm, and lead to the conclusion that the velocity  $V$  outside of the boundary layer increases with  $5.5\%$  per meter in downstream direction.

The mean of the local value of  $\frac{V}{V_0}$  in both series laid off against  $x$  can be represented by a straight line. Hence the value of  $V' = \frac{\partial V}{\partial x}$  that has to be inserted in form. (7) becomes  $0.00055$ .

#### § 4. *Evaluation of the experimental results.*

In the first place the values of  $\frac{u}{V}$  have been plotted as a function of  $y$  in a logarithmic diagram in order to investigate whether the velocity satisfies with a reasonable degree of approximation a law of the form:

$$u = V \left( \frac{y}{\delta} \right)^n \dots \dots \dots (10)$$

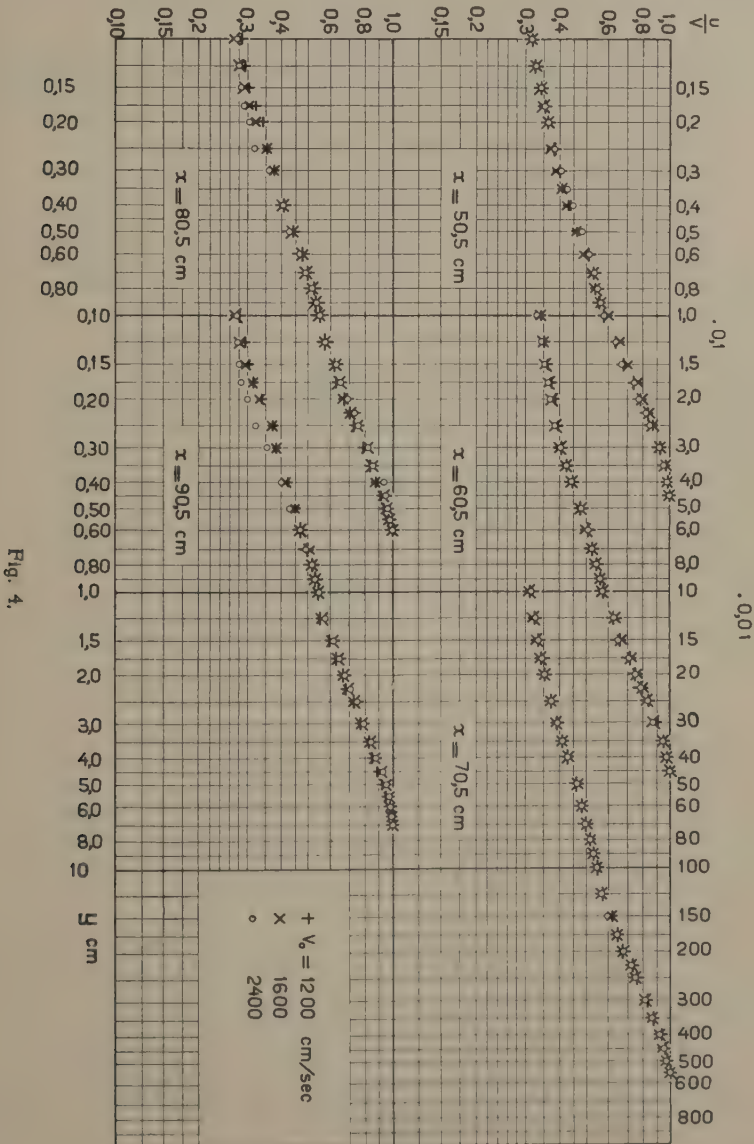
When this should prove to be the case, then it would be of importance to determine the exponent. Former experiments had shown that this exponent depends upon the nature of the surface investigated and seems to be higher as the surface is relatively rougher, while it reaches a lower limit of about  $1/7$  in the case of a turbulent boundary layer along a smooth surface. While in the case of the "waffle plate" it was possible to determine  $n$  at least approximately (it varied there from  $0.35$  to  $0.25$  for values of  $x$  ranging from  $15$  to  $175$  cm and did not depend on the velocity), here, in the case of the grating, it appeared much more difficult to deduce a reliable value of  $n$  from the logarithmic diagrams; the more or less sinuous character of the curve, which is found in almost all observations on the turbulent boundary layer, is still more pronounced here. It may be that this phenomenon must be ascribed to the property of the hot wire of experiencing not only the  $u$ -component of the velocity but also the component in the  $y$ -direction; more likely it is related to a certain systematic structure of the boundary layer, which perhaps might be due to an influence of the honey comb upon the airflow. As far as can be deduced from fig. 4, in which some of the most striking examples of these curves are collected, the exponent — if any — decreases appreciably when  $x$  increases. The diagrams prove that no systematic variation of  $\frac{u}{V}$  with  $V$  occurs.



The following values of  $n$  have been estimated:

$x = 50.5$ cm	$n = 0.38$
60.5	0.36
70.5	0.34
80.5	0.33
90.5	0.32

Then the values of  $\frac{u}{V}$  were plotted as function of  $y$  in ordinary, not



logarithmic, diagrams, from which  $\delta$  has been determined. Afterwards still another set of diagrams has been constructed with  $\frac{u}{V}$  and  $y/\delta$  as variables, taking for  $\delta$  the smoothed values obtained from form. (11) below; some of these latter diagrams have been reproduced in fig. 5.

The values of  $\delta$  read off for the respective series are represented in fig. 6; they do not show a systematic variation with  $V$ ; taking the mean value, the relation between  $\delta$  and  $x$  can be expressed by:

$$\delta = 0.1804 x^{0.8} \dots \dots \dots (11)$$

$\delta$  and  $x$  both being expressed in cm. Form. (11) is represented by the full

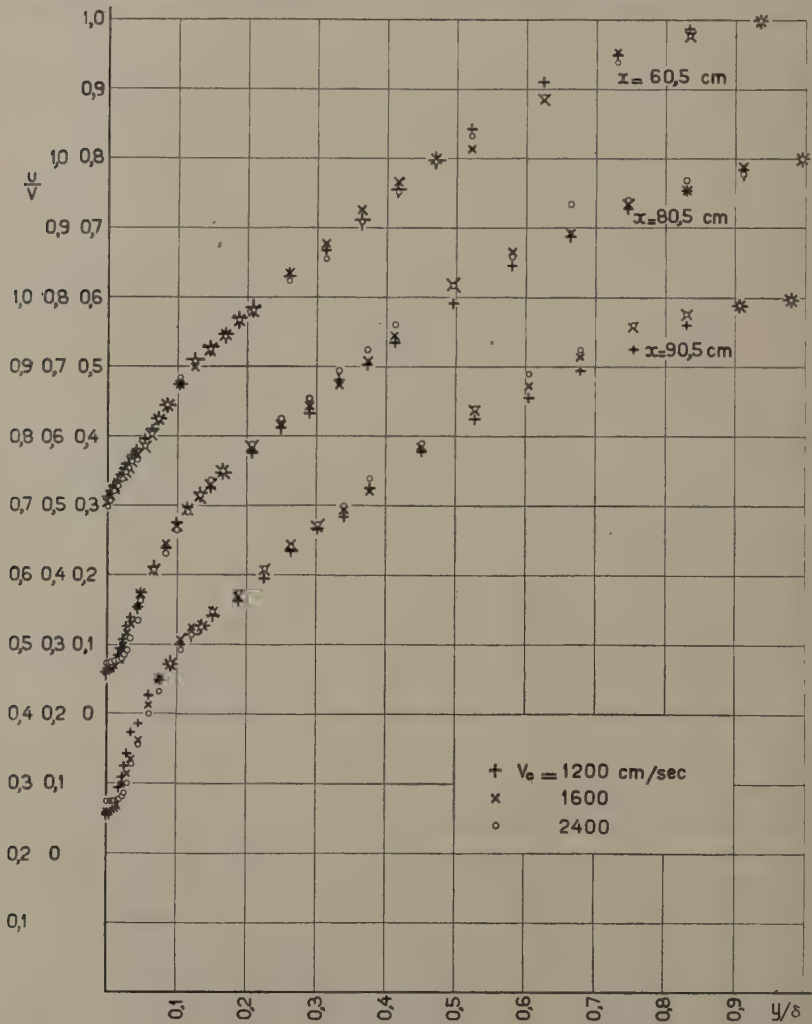


Fig. 5.

drawn line in fig. 6. The absence of  $V$  in the equation above points to a quadratic resistance law. Considerations of dimensions lead to the sup-

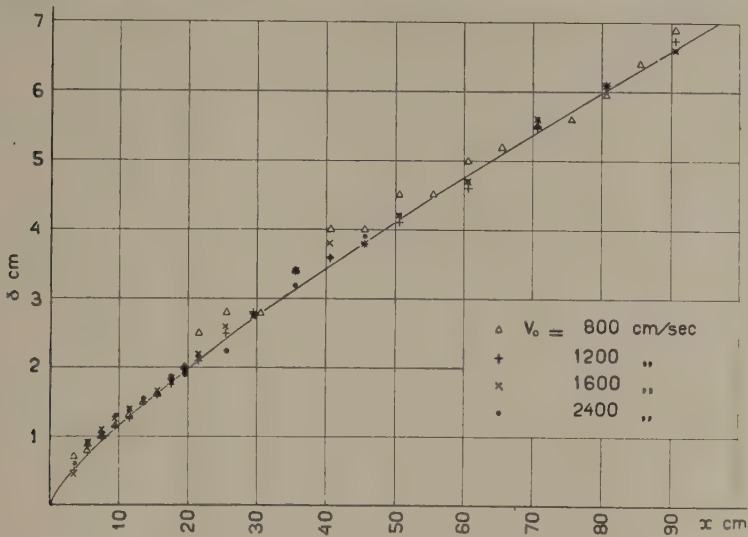


Fig. 6.

position that the constant found here contains a length, f.i. the constant period of the grating, 1 cm.

The evaluation of form. (7) giving the shearing stress  $\tau_y$  requires besides

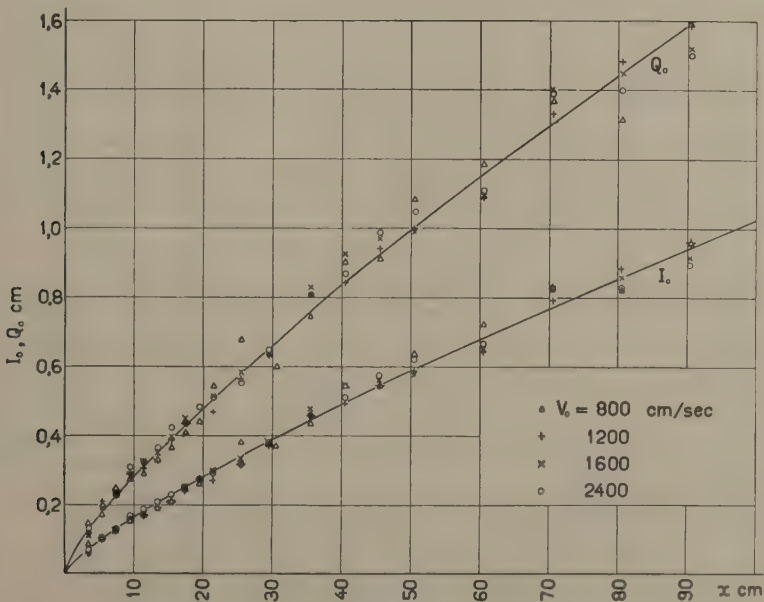


Fig. 7.

$I$  and  $Q$ , also the derivatives of these quantities with respect to  $x$ . Of course it is possible to obtain them from the graphical representation of the observations, but in regard of the required accuracy it is preferable to derive interpolation formulae for  $I$  and  $Q$  in function of  $x$  and  $y$ , which then can be differentiated according to ordinary rules.

To this end in the first place the quantities  $I$  and  $I_0$  defined by (5) were calculated by numerical integration for the series with  $V_0 = 1200, 1600, 2400$  cm/sec separately for a great number of values of  $x$  and  $y$ . From a representation of  $I_0$  as function of  $x$ , it was found that the mean value for the three series satisfies the relation (see fig. 7):

$$I_0 = 0.02569 x^{0.8} \dots \dots \dots (12)$$

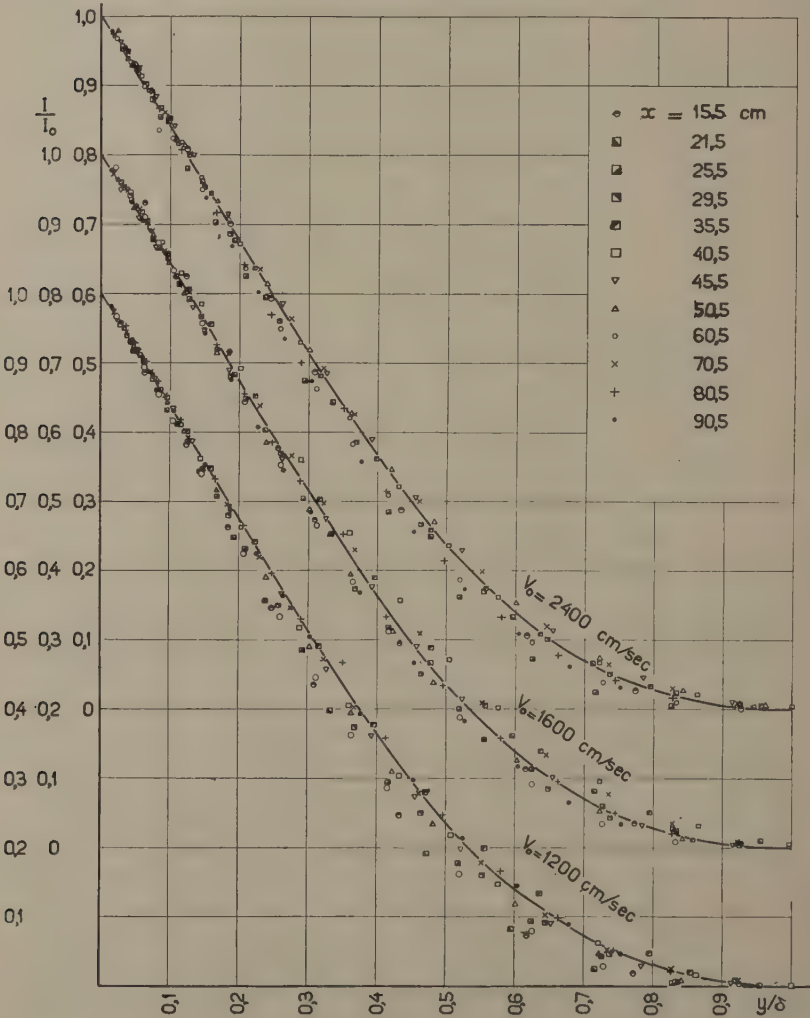


Fig. 8.

where both  $I_0$  and  $x$  are expressed in cm. The same as with  $\delta$  no systematic influence of  $V$  was detected.

Then  $I/I_0$  has been calculated and represented as function of  $y/\delta$ ,  $I_0$  being the value determined numerically, while  $\delta$  was found from form. (11). The results obtained in this way are represented in fig. 8; they all arrange without systematic deviation about a mean curve, which is the same in the cases investigated. This circumstance proved advantageous for the determination of  $\frac{\partial I}{\partial x}$ , which gives the most important contribution in the shearing stress.

In deducing a formula for this curve the condition must be observed that at the outside of the boundary layer the shearing stress vanishes, so that when  $y/\delta = 1$ , we have  $I/I_0 = 0$ ,  $\frac{\partial I}{\partial x} = 0$ . After some trials the following relation between  $I/I_0$  and  $y/\delta$  was found, in which  $z$  is written in stead of  $y/\delta$ :

$$I/I_0 = 1 - 1.4582 z - 1.4966 z^2 + 3.7245 z^3 - 2.1264 z^4 + 0.3567 z^5. \quad (13)$$

With  $I_0 = 0.02569 x^{0.8}$  and  $\delta = 0.1804 x^{0.8}$  the derivative  $\frac{\partial I}{\partial x}$  takes the value:

$$\frac{\partial I}{\partial x} = 0.020552 x^{-0.2} [1 + 1.4966 z^2 - 7.4490 z^3 + 6.3792 z^4 - 1.4268 z^5]. \quad (14)$$

In the same way was dealt with  $Q$ . The values of  $Q_0$  are also given in fig. 7 and satisfy the relation:

$$Q_0 = 0.04354 x^{0.8} \quad (15)$$

represented by the full drawn line. The values of  $Q/Q_0$  plotted as function of  $y/\delta$  again arrange themselves along one curve for all series, without systematic deviation. The mean curve drawn through the points obtained can be expressed by:

$$Q/Q_0 = 1 - 2.957 z + 3.955 z^2 - 4.212 z^3 + 3.421 z^4 - 1.207 z^5. \quad (16)$$

From form. (16), inserting the values of  $Q_0$  (form. (15) and  $\delta$  (form. (11)), we find:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = 0.034832 x^{-0.2} [1 - 3.955 z^2 + 8.424 z^3 - 10.263 z^4 + 4.828 z^5]. \quad (17)$$

All elements for the evaluation of the formula for the shearing stress (form. (7)) are herewith complete, and after working out the formulae, replacing  $y$  by  $0.1804 z x^{0.8}$ , it is found:

$$\frac{x^{0.2} \tau_y}{\varrho V^2} = 0.20552 - 0.10700 z^2 + 0.14035 z^3 - 0.22634 z^4 + \left. \begin{aligned} &+ 0.13885 z^5 + (0.13776 z^2 - 0.29342 z^3 + 0.35748 z^4 - \\ &- 0.16817 z^5) u/v + 0.00005221 x - (0.0000836 z - \\ &- 0.0001471 z^2 + 0.0000965 z^3 - 0.0001038 z^4 + \\ &+ 0.0000477 z^5) x - (0.0000284 z + 0.0000947 z^2 - \\ &- 0.0001010 z^3 + 0.0000819 z^4 - 0.0000289 z^5) x u/v \end{aligned} \right\} \quad (18)$$



For a number of values of  $x$  and  $z$  this formula has been evaluated,  $\frac{u}{V}$  being read off in the velocity diagrams, constructed for the various abscissae  $x$ , from a mean curve obtained for the series  $V_0 = 800, 1200, 1600, 2400$  cm/sec. The values of  $\frac{\tau_y}{\rho V^2}$  found in this way are collected in table

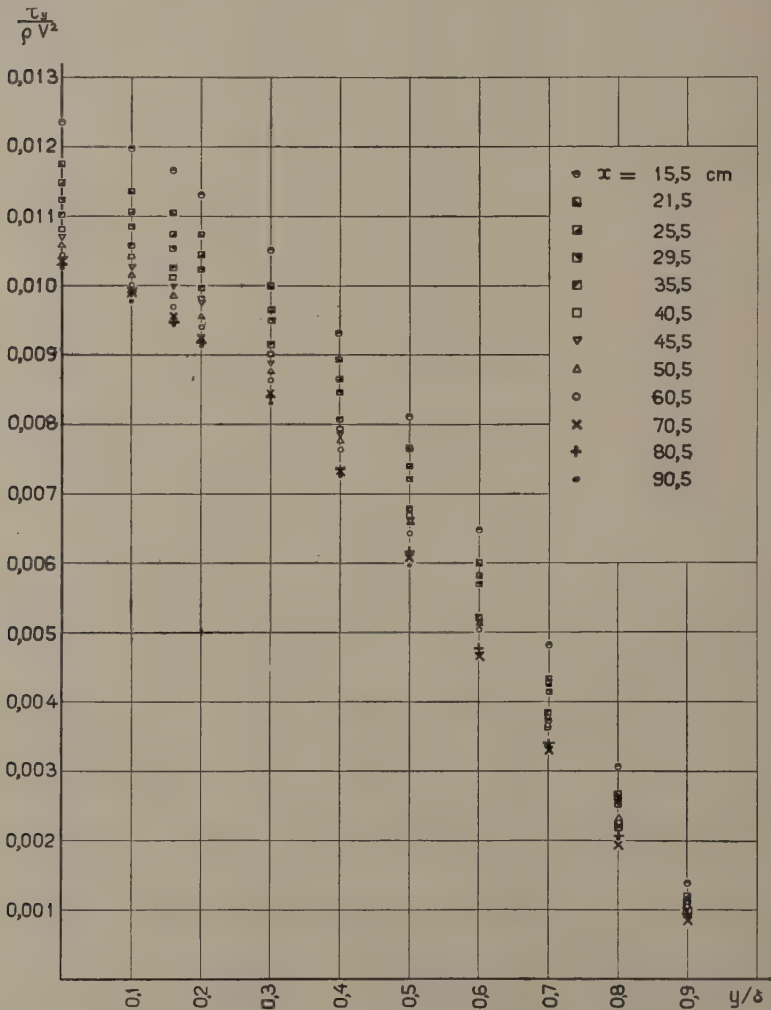


Fig. 9.

I, and moreover have been represented in fig. 9 as a function of  $y/\delta$ . This diagram shows that the linear distribution of shearing stress, occurring in channels where the mean flow presents no acceleration and is in one direction only, does not hold here.

By taking  $z=0$  in (18) the following expression is obtained for  $\frac{\tau_0}{\rho V^2}$ :

$$\frac{\tau_0}{\rho V^2} = 0.020552 x^{-0.2} + 0.00005221 x^{+0.8} \dots (19)$$

This expression could also have been deduced directly from equation (8). The second term is due to the influence of the pressure gradient connected with the accelerated motion outside of the boundary layer. The correction appears to be rather important: at  $x=100$  cm it amounts to 20 %.

The value of  $\frac{\tau_0}{\rho V^2}$  — together with the uncorrected value — has been represented in fig. 10. The latter diagram shows more distinctly than the former one that at the end of the grating the shearing stress tends to a

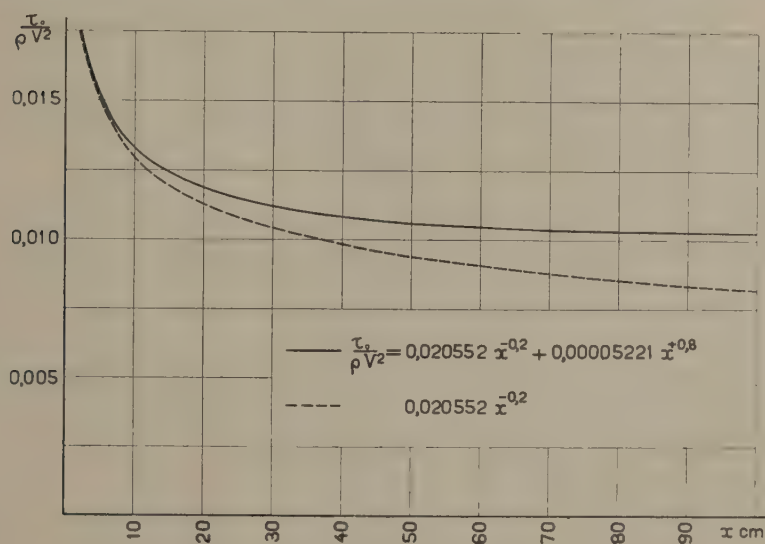


Fig. 10.

value independent of  $x$  (at least in so far as can be deduced from the data collected). It is evident that formula (19) for  $\tau_0$  given above may not be extended beyond the range of the present researches; in particular it is not allowed to deduce from the presence of the term  $x^{+0.8}$  that  $\tau_0$  would increase when the length of the grating was still greater. This term is due to the correction for the accelerated motion outside of the boundary layer, in so far as the velocity  $V$  between  $x=0$  and  $x=100$  cm could be approximated by a straight line, but it is not certain, not even likely, that this simple relation holds at still higher values of  $x$ .

It is of importance to connect the value of  $\tau_0$  deduced here with the resistance coefficient of the cylinders, constituting the grating. From the

velocity diagrams it can be found that the value of  $\frac{u}{V}$  for  $y=0$  (midway between the needles) has the following magnitude:

$x = 60.5 \text{ cm}$	$;\left(\frac{u}{V}\right)_0 = 0.30$
70.5	0.27
80.5	0.26
90.5	0.27

Taking as a mean value 0.275 and denoting by  $d$  the diameter of the cylinders (needles), by  $a$  the period of the grating, and by  $c_w$  the resistance coefficient, we have the following relation:

$$2 \tau_0 = \frac{1}{2} \rho u_0^2 \frac{d}{a} c_w$$

With  $d = 0.30 \text{ cm}$ ,  $a = 1 \text{ cm}$ ,  $\left(\frac{u}{V}\right)_0 = 0.275$ ,  $\frac{\tau_0}{\rho V^2} = 0.0103$ , this leads to:

$$c_w = 1.82$$

This value is rather high in view of the REYNOLDS' numbers concerned (1600—4800); PRANDTL'S<sup>1)</sup> diagram for the resistance coefficient of cylinders gives in this region

$$c_w \approx 0.9$$

The discrepancy may be due to two causes. In the first place the values of  $\left(\frac{u}{V}\right)_0$  used here are the lowest values of the velocity; taking in stead the velocity at  $y = \frac{d}{2} = 0.15 \text{ cm}$ , we find:

$x = 60.5 \text{ cm}$	$;\left(\frac{u}{V}\right)_0 = 0.355$
70.5	0.325
80.5	0.290
90.5	0.280

giving a mean value of about 0.31; inserting this in the equation mentioned, we find:  $c_w = 1.43$ .

In the second place the flow is turbulent, and in the region considered the turbulence certainly cannot lead to a decrease of the resistance as is the case when  $R$  is higher than 50.000 to 100.000; on the contrary, one must expect that the resistance is increased by the turbulence.

<sup>1)</sup> Ergebnisse der Aerodynamischen Versuchsanstalt zu Göttingen II, 1923, p. 24.





TABLE 1.

x cm																								
y/δ	15.5				21.5				25.5				29.5				35.5				40.5			
	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$
0	0.305	0.01236	—	—	0.310	0.01175	—	—	0.310	0.01146	—	—	0.312	0.01123	—	—	0.310	0.01100	—	—	0.300	0.01082	—	—
0.10	0.395	0.01198	1.30	0.084	0.412	0.01137	1.33	0.080	0.415	0.01107	1.32	0.080	0.415	0.01085	1.36	0.077	0.410	0.01057	1.33	0.077	0.430	0.01042	1.35	0.076
0.15	0.460	0.01166	1.25	0.086	0.477	0.01106	1.24	0.085	0.475	0.01076	1.22	0.085	0.485	0.01055	1.27	0.081	0.475	0.01026	1.24	0.082	0.495	0.01014	1.17	0.086
0.20	0.525	0.01131	1.20	0.089	0.545	0.01075	1.20	0.086	0.540	0.01045	1.12	0.091	0.550	0.01025	1.14	0.089	0.535	0.00995	1.07	0.093	0.552	0.00981	1.05	0.094
0.30	0.645	0.01051	1.04	0.099	0.665	0.01000	1.00	0.100	0.650	0.00967	1.00	0.098	0.665	0.00950	0.91	0.107	0.638	0.00915	0.88	0.109	0.645	0.00902	0.86	0.111
0.40	0.745	0.00932	0.87	0.111	0.755	0.00896	0.84	0.113	0.745	0.00866	0.85	0.110	0.747	0.00847	0.81	0.114	0.718	0.00807	0.78	0.115	0.722	0.00796	0.77	0.116
0.50	0.825	0.00811	0.75	0.120	0.827	0.00767	0.71	0.123	0.820	0.00739	0.70	0.123	0.820	0.00721	0.68	0.125	0.788	0.00678	0.67	0.123	0.792	0.00667	0.67	0.122
0.60	0.890	0.00648	0.58	0.139	0.883	0.00602	0.55	0.141	0.880	0.00582	0.56	0.136	0.883	0.00570	0.56	0.135	0.850	0.00522	0.58	0.125	0.852	0.00519	0.57	0.127
0.70	0.940	0.00482	0.46	0.151	0.925	0.00434	0.44	0.150	0.930	0.00426	0.47	0.139	0.930	0.00415	0.42	0.153	0.900	0.00384	0.47	0.132	0.905	0.00366	0.50	0.121
0.80	0.975	0.00305	0.33	0.167	0.960	0.00265	0.35	0.147	0.963	0.00261	0.37	0.138	0.962	0.00252	0.34	0.147	0.942	0.00219	0.38	0.123	0.950	0.00223	0.40	0.118
0.90	0.993	0.00139	0.21	0.178	0.988	0.00093	0.22	0.139	0.988	0.00120	0.25	0.139	0.985	0.00110	0.23	0.144	0.975	0.00091	0.29	0.104	0.982	0.00098	0.27	0.116
δ cm (from (11))	1.616				2.100				2.407				2.704				3.136				3.485			

x cm																								
y/δ	45.5				50.5				60.5				70.5				80.5				90.5			
	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$	$\frac{u}{V}$	$\frac{\tau}{\rho V^2}$	$\frac{\partial \frac{u}{V}}{\partial y/\delta}$	$l/\delta$
0	0.285	0.01070	—	—	0.290	0.01058	—	—	0.315	0.01044	—	—	0.270	0.01034	—	—	0.260	0.01029	—	—	0.260	0.01026	—	—
0.10	0.435	0.01028	1.30	0.078	0.442	0.01016	1.36	0.074	0.470	0.01001	1.35	0.074	0.470	0.00990	1.19	0.084	0.468	0.00990	1.54	0.065	0.490	0.00978	1.48	0.067
0.15	0.500	0.00999	1.15	0.087	0.508	0.00986	1.12	0.089	0.533	0.00970	1.07	0.092	0.520	0.00957	0.89	0.109	0.530	0.00946	1.03	0.095	0.545	0.00944	0.94	0.103
0.20	0.555	0.00967	1.05	0.094	0.562	0.00956	1.00	0.098	0.583	0.00940	0.92	0.106	0.562	0.00925	0.80	0.120	0.582	0.00918	0.88	0.108	0.590	0.00913	0.81	0.118
0.30	0.650	0.00889	0.88	0.108	0.655	0.00878	0.89	0.105	0.668	0.00863	0.82	0.114	0.637	0.00844	0.73	0.125	0.662	0.00839	0.78	0.117	0.660	0.00831	0.74	0.123
0.40	0.727	0.00784	0.75	0.118	0.738	0.00777	0.80	0.111	0.748	0.00764	0.75	0.118	0.707	0.00734	0.71	0.122	0.738	0.00736	0.71	0.121	0.730	0.00725	0.71	0.120
0.50	0.800	0.00660	0.63	0.120	0.815	0.00660	0.69	0.117	0.815	0.00643	0.65	0.125	0.775	0.00608	0.68	0.115	0.805	0.00616	0.65	0.120	0.805	0.00596	0.66	0.117
0.60	0.865	0.00516	0.60	0.119	0.875	0.00515	0.59	0.121	0.878	0.00504	0.59	0.120	0.840	0.00466	0.65	0.105	0.866	0.00477	0.58	0.119	0.865	0.00470	0.58	0.118
0.70	0.915	0.00371	0.49	0.125	0.925	0.00374	0.48	0.128	0.928	0.00367	0.47	0.130	0.898	0.00331	0.50	0.115	0.915	0.00340	0.47	0.125	0.915	0.00336	0.47	0.123
0.80	0.955	0.00225	0.37	0.127	0.962	0.00230	0.34	0.141	0.965	0.00225	0.35	0.137	0.940	0.00194	0.40	0.111	0.955	0.00206	0.38	0.120	0.955	0.00203	0.35	0.128
0.90	0.982	0.00100	0.23	0.113	0.990	0.00107	0.24	0.136	0.988	0.00103	0.25	0.128	0.977	0.00085	0.28	0.105	0.985	0.00092	0.24	0.126	0.985	0.00091	0.23	0.131
δ cm (from (11))	3.825				4.158				4.803				5.430				6.038				6.630			



Having obtained  $\frac{\tau_y}{\rho V^2}$ , the mean free path  $l$  finally is calculated from form. (9):

$$\frac{l}{\delta} = \frac{\sqrt{\frac{\tau_y}{\rho V^2}}}{\frac{\partial u}{\partial y} \frac{1}{\delta}}$$

Hence besides the shearing stress found above it is necessary to know the velocity gradient for the values of  $y/\delta$  where  $l/\delta$  has to be determined. As it proved impossible to deduce the velocity gradient with sufficient accuracy from an interpolation formula, this quantity was read off directly in the velocity diagrams (comp. fig. 5), albeit that the accuracy cannot be high in view of the difficulties encountered in this graphical process. In particular this is the case at the outer side of the boundary layer. Nevertheless the order of magnitude of  $l$  and its approximate distribution is obtained.

The values of  $\frac{\partial u}{\partial y \delta}$  from which  $l/\delta$  is calculated, together with the results, are collected in table I, while in fig. 11  $l$  is laid off against  $y$  for the series at  $x=15.5$ ; 21.5; 25.5; 29.5; 35.5; 40.5; 45.5; 50.5; 60.5; 80.5 and 90.5 cm, as well as  $l/\delta$  for  $x=40.5$ ; 45.5; 50.5; 60.5; 80.5 and 90.5 cm. The series at  $x=70.5$  cm is omitted from this diagram in view of the distinct discrepancies of its velocity profile as compared with those for  $x=60.5$ ; 80.5 and 90.5 cm, which latter ones coincide for  $y/\delta > 0.05$  rather well.

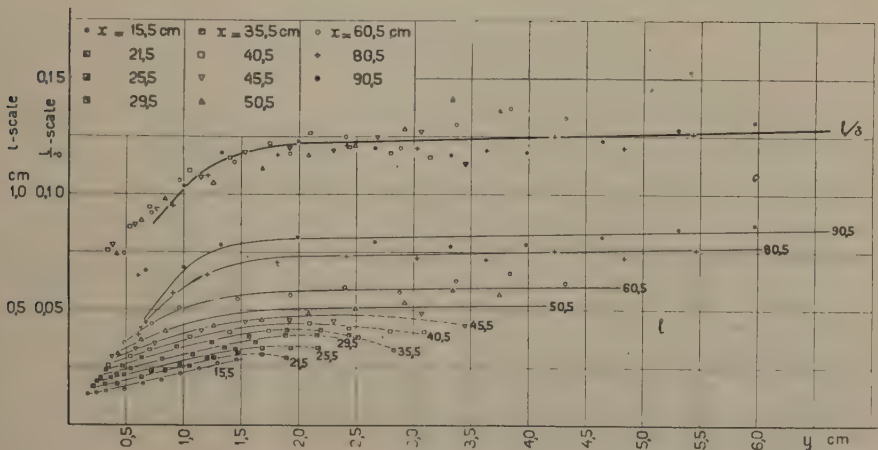


Fig. 11.

Turning first to the upper part of this diagram ( $l/\delta$  as function of  $y$ ), it must be mentioned in the first place that there is no distinct indication for a decrease of  $l/\delta$  from a certain maximum within the boundary layer to the value 0 at the outer side as VON KARMAN<sup>1)</sup> suggests, although it is rather difficult to arrive at a definite conclusion. On the contrary, it seems that in the outer part of the boundary layer (that is for  $y > 2$  cm)  $l/\delta$  is either constant, or at most increases slightly, but continuously, from 0.12 at  $y = 2$  cm to 0.13 at  $y \cong 6$  cm. The most remarkable fact to be deduced from this diagram is that in this region  $l/\delta$  appears to be a function of  $y$  only, being independent of  $x$ . This requires an increase of  $l$  with  $x$  and leads to the suggestion that only the dimensions of the boundary layer determine the turbulence scale, and not the intervals between the needles. This supposition is supported by comparing our results with the values of  $l/\delta$  obtained in channels<sup>2)</sup>; the maximum values found for  $l/\delta$  in that case ( $b$  being half the breadth of the channel, or half of the diameter in the case of a tube) range from 0.13 for smooth walled tubes to 0.16 for channels with rough walls. It may be of interest in this connection to mention also that in the case of the mixing zone between a free jet and the surrounding still air TÖLLMIEN<sup>3)</sup> deduced the relation:  $l = 0.068 b$ ,  $b$  being the breadth of the zone. This is about half of the value obtained in the case of the motion along a wall.

The result that  $l/\delta$  is a function of  $y$  only, does not apply to the lower values of  $y$ ; on the contrary there is some indication that in the region below  $y = 0.8$  cm the value of  $l/\delta$  increases when  $x$ , and therefore  $\delta$ , decrease. In order to investigate this point, the lower part of the diagram was constructed. The apparent tendency towards coinciding of the  $l$ -curves for the higher values of  $x$  would suggest that here  $l$  itself is a function of  $y$ , increasing almost linearly with it. This behaviour of  $l$  could be represented perhaps by a function of the form:

$$l = \delta f\left(\frac{y}{\delta}\right)$$

where  $f$  for the higher values of  $\delta$  approaches to a constant value, while for the lower values of  $y/\delta$  the function  $f$  becomes proportional to its argument, thus making  $l$  simply proportional to  $y$  and independent of  $\delta$ .

The  $l$ -curves for the lower values of  $x$  do not give much evidence to support this suggestion. It must be remembered that the values of  $\delta$  for those series are so small, that it cannot be expected that the full relation

<sup>1)</sup> l.c. p. 68.

<sup>2)</sup> F. DÖNCH, l.c.; moreover L. PRANDTL, Bericht über neuere Turbulenzforschung, Hydraulische Probleme, fig. 7. and von KARMAN, l.c. fig. 3. Comp. J. NIKURADSE, Turbulente Wasserströmungen in geraden Röhren, Vorträge a. d. Gebiete der Aerodynamik und verw. Gebiete (Aachen 1929), p. 69, fig. 6.

<sup>3)</sup> l.c., p. 471.

will develop here. It must be supposed moreover that for low values of  $y$  the structure of the grating, in the first place its period  $a = 1$  cm, and perhaps also the diameter of the needles, will have a prominent influence upon the free path. Further researches may throw some light on this question; in the near future we intend to carry out investigations of the same type as those treated here with other values of  $a$  (and  $d$ ) in order to collect more data about this point.

---

**Chemistry.** — *Untersuchungen zur Realisierung eines Zerfalls des Blei-Atoms.* IV. Von A. SMITS und Frh. J. M. A. KRUGER. (Communicated by Prof. P. ZEEMAN.)

(Communicated at the meeting of June 27, 1931.)

In der letzten Abhandlung <sup>1)</sup> wurde u.a. darauf hingewiesen, dass SMITS und FREDERIKSE in 1928 <sup>2)</sup> fanden, dass Bestrahlung einer Bleiplatte mit Röntgenlicht eine Radioaktivität des Bleies hervorrief.

Wenn es nämlich gelang dem Blei, welches im allgemeinen eine schwache Radioaktivität besitzt, durch Abschaben seine Radioaktivität zu nehmen, sodass es in dem Elektrometer von SZILARD untersucht, denselben, oder beinahe denselben Wert als eine reine Al-Platte zeigte, so konnte nach einer Bestrahlung mit Röntgenlicht immer eine Aktivierung des Bleies konstatiert werden. Was die Anzahl Scintillationen betrifft, so konnte festgestellt werden, dass nach Bestrahlung mit Röntgenlicht diese Anzahl etwa zwei Mal so gross war, als vor der Bestrahlung.

Zwei Jahre später, 1930, fand G. J. POKROWSKI <sup>3)</sup> dieselbe Erscheinung; er fand nämlich, dass nach Bestrahlung von Blei und von einigen anderen Elementen mit Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen bei Untersuchung mit einem ZnS-Schirm, also durch Zählung der Scintillationen, die Elemente, die schwerer sind, als As, aktiviert waren. Unsere neueren Messungen wurden nur mittelst des sehr empfindlichen Elektrometers von SZILARD ausgeführt, weil, nachdem wir einmal festgestellt hatten, dass nach beiden Methoden hier eine Radioaktivität gefunden wird, die objektive elektrometrische Methode von uns preferiert wurde.

Schon früher wurde mitgeteilt, dass die Genauigkeit der mit dem sehr empfindlichen Elektrometer von SZILARD zu erhaltenden Resultate am grössten ist, wenn das System des Elektrometers nicht von Stahl, sondern von Aluminium angefertigt worden ist.

Weiter haben wir die Ladungseinrichtung, womit das Elektrometer geliefert wird, sofort entfernt, weil die Ladung, welche diese Einrichtung nach der Ladung des Systems noch besitzt und lange behält, die Entladungszeit stark beeinflusst.

Wir schlossen das Rohr, welches die ursprüngliche Ladungseinrichtung enthielt, mit einem durchbohrten Stück von isoliertem Material. Durch diese Öffnung wurde dann ein Draht unserer Ladungseinrichtung, welche Einrichtung hier neben an in Fig. 1 schematisch angegeben ist, eingeführt und nach der Ladung wieder herausgenommen. Bei der Messung wurde

<sup>1)</sup> Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam. **33**, 737 (1930).

<sup>2)</sup> Z. f. Elektrochem. **34**, 350 (1928).

<sup>3)</sup> Z. f. Phys. **63**, 561 (1930).

sehr systematisch gearbeitet. Wie schon mitgeteilt wurde, steht unser Elektrometer unter einer grossen gläsernen Glocke und um den Rand

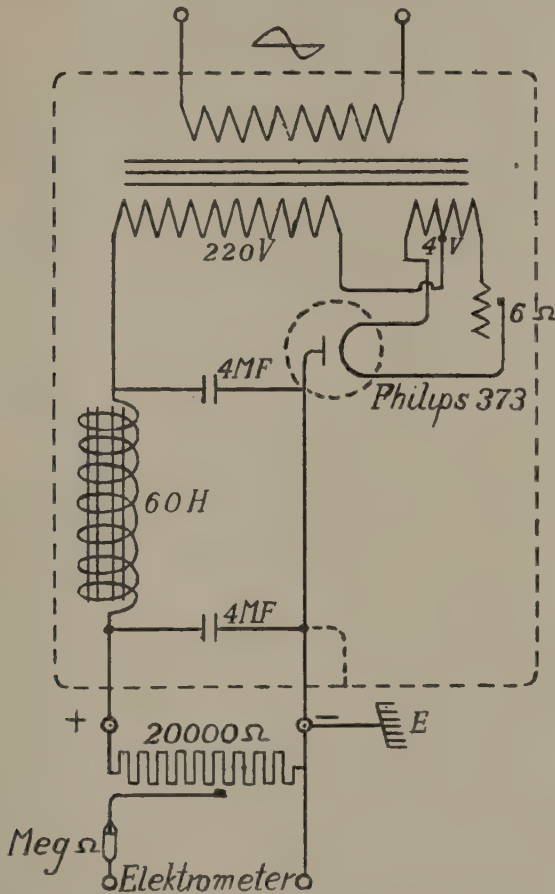


Fig. 1.

Ladungseinrichtung

Glühspannung 4 Volt. Glühstrom 1 Amp.

Maximum-Anode-Wechsel-Spannung 220 Volt

Maximaler gleichgerichteter Strom 40 m.A.

dieser Glocke ist ein Schlauch angebracht, welcher danach aufgepumpt wurde. Vor jeder Messung wurde die Glocke mittelst eines Seiles hochgehoben und auch das Elektrometer geöffnet. Nach 20 Minuten wurde dann die Al- resp. Pb-Platte eingeführt, das Elektrometer geladen und die Glocke heruntergelassen. Die Messung konnte dann nach ein Paar Minuten angefangen werden. Auf diese Weise arbeitend, wurden in der Tat sehr gut reproduzierbare Resultate erhalten.



Weil wie SMITS und Frl. VENING MEINESZ<sup>1)</sup> zeigten, quantitativ eine Diskrepanz zwischen ihrer Resultate und denjenigen von POKROWSKI besteht und an der Möglichkeit gedacht wurde, dass POKROWSKI über Blei von einer viel grösseren Empfindlichkeit verfügte, wurde Herr POKROWSKI gebeten, uns eine Platte von seinem Blei zuzuschicken, welcher Bitte von Herrn POKROWSKI in freundlichster Weise Genüge geleistet wurde, wofür wir ihm hier nochmals unseren herzlichen Dank aussprechen.

Wir empfangen von Herrn POKROWSKI zwei Platten, eine grössere und eine kleinere und auch die kleinere war gross genug, um als Boden unseres Elektrometers dienen zu können.

Wir fingen an mit der grösseren Platte und fanden die beiden Seiten ziemlich stark aktiviert; das stimmte, weil Herr POKROWSKI uns mitteilte, dass er die Platte mittelst Röntgenlicht aktiviert hatte. Beide Seiten der grossen Platte gaben bei der Messung  $B_{Pb} = 149^2)$ ; der kleinste Wert, welcher von uns bei Bestrahlung mit Röntgenlicht gefunden wurde, war  $B_{Pb} = 462$ , sodass die Platte von Herrn POKROWSKI also stärker aktiv war, als unsere aktivierten Bleiplatten. Die Anzahl Scintillationen pro  $4,5 \text{ cm}^2$  pro Minute wurde zu 6,5 gefunden.

Diese Platte wurde nun einige Male abgeschabt, um ihr die Aktivität so viel wie möglich zu nehmen. Nach acht Mal abschaben war der  $B_{Pb}$ -Wert bis zu 1905 gestiegen. Jetzt wurde die Platte viele Male während 30 Minuten mit Röntgenlicht mittelst einer Coolidge Röhre mit Wolfram-Anode (belastet mit 120 KV. und 3 mA.) in einer Entfernung von 20 cm von der Anode bestrahlt und nach jeder Bestrahlung in dem Elektrometer gemessen. Diese Messung wurde immer so ausgeführt dass erst eine Aluminiumplatte, dann die Bleiplatte und schliesslich wieder die Aluminiumplatte gemessen wurde.

Fig. 2 gibt das Resultat wieder. Auf der Abscisse sind die Differenzen in der Entladungszeit, bei Aluminium und Blei, pro 5 Teilstriche des Mikrometers in Sekunden und auf der Ordinaten ist die Reihenfolge der Messungen angegeben. Die schwere Linie gibt den allgemeinen Verlauf wieder. Der Teil AB gibt das Resultat des Schabens an, die Aktivität nahm stark ab und in B war die Bleiplatte nur sehr wenig radioaktiv. Nach B fing die Bestrahlung mittelst Röntgenlicht an und mit Schwankungen steigt die Radioaktivität des Bleies, um, wie es scheint, asymptotisch sich einem Endwert zu nähern. Um zu sehen, inwieweit radioaktiver Staub diese Erscheinung beeinflusst, haben wir folgenden Versuch angestellt.

Als der Punkt V in unserer grafischen Darstellung in Fig. 2 erreicht war, wurde der bleierne Kasten, in welchem die Coolidge Röhre und die Bleiplatte aufgestellt waren, an der Seite gegenüber der Bleiplatte geöffnet. Vor dieser Öffnung wurde dann ein Ventilator aufgestellt und so

<sup>1)</sup> Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **33**, 737 (1930).

<sup>2)</sup> Proc. Kon. Akad. Amsterdam, **33**, 737 (1930). Siehe auch Z. f. Elektrochem. **34**, 350 (1928).

konnte, weil der Kasten auch oben eine Öffnung enthielt, während der Bestrahlung ein starker Luftstrom durch den Bleikasten geblasen werden.

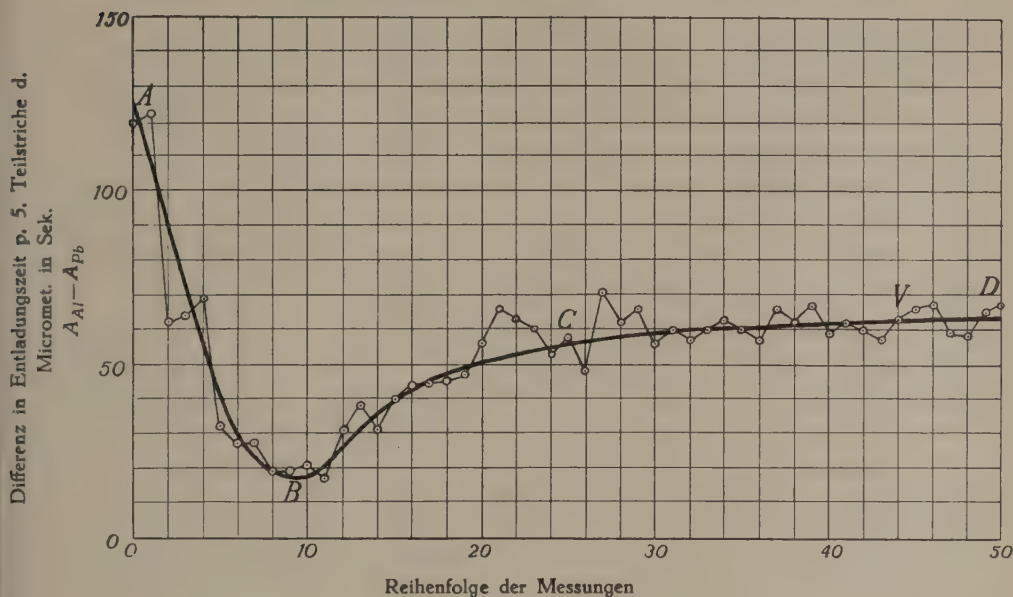


Fig. 2.

Dieser Versuch wurde mit geschlossenem und mit geöffnetem Fenster ausgeführt; wie die Resultate zwischen V und D zeigen, konnte nicht der geringste Einfluss auf den allgemeinen Verlauf beobachtet werden. Radioaktiver Staub aus der Atmosphäre scheint hier also keine Rolle zu spielen. Was die Schwankungen in den Resultaten betrifft, muss bemerkt werden, dass jedes Resultat einem mittleren Wert aus 10 bis 12 Beobachtungen entspricht, wobei der mittlere Fehler ein paar Sekunden beträgt, sodass die Abweichungen welche 10 Sekunden übersteigen, wahrscheinlich zum Teil Schwankungen in dem radioaktiven Zustand zuzuschreiben sind.

Die schwere ausgezogene Linie gibt den Verlauf der Radioaktivität wieder. Von A bis B nimmt die Aktivität durch Abschaben ab. In B fängt die Bestrahlung an und die Radioaktivität nimmt mit abnehmender Geschwindigkeit zu, um schliesslich asymptotisch sich einem Endwert zu nähern, welcher mit demjenigen, welchen wir mit unserem Blei fanden, übereinstimmt.<sup>1)</sup>

In der folgenden Tabelle sind die A- und B-Werte in einigen Punkten wiedergegeben. Es sei daran erinnert, dass die Grösse  $B_{Pb}$ , mit den Ent-

<sup>1)</sup> Bei den früheren nicht so lange Zeit fortgesetzten Bestrahlungen schien es, dass die Aktivität durch einen Maximum-Wert ging. Jetzt ist es klar, dass dieses Maximum durch die Schwankungen in der Radioaktivität ins Besondere im Anfang der Bestrahlung vorgetauscht werden kann.

ladungszeiten von  $Al$  und  $Pb$ , welche mit  $A_{Al}$  und  $A_{Pb}$  angegeben werden, nach der folgenden Gleichung zusammenhängt:

$$\frac{1}{B_{Pb}} = \frac{1}{A_{Pb}} - \frac{1}{A_{Al}}$$

TABELLE I.

Zustand	$A_{Pb}$	$A_{Al}$	$B_{Pb}$
Anfangszustand (aktiviert) (vermerkte Seite)	87	209	149
Nach 8 Mal abschaben (vermerkte Seite)	181	200	1905
Nach 5 Mal bestrahlen	152	192	730
„ 10 „ „	154	201	659
„ 15 „ „	151	204	581
„ 22 „ „	150	211	531
„ 32 „ „	142	205	462
„ 40 „ „	143	208	458

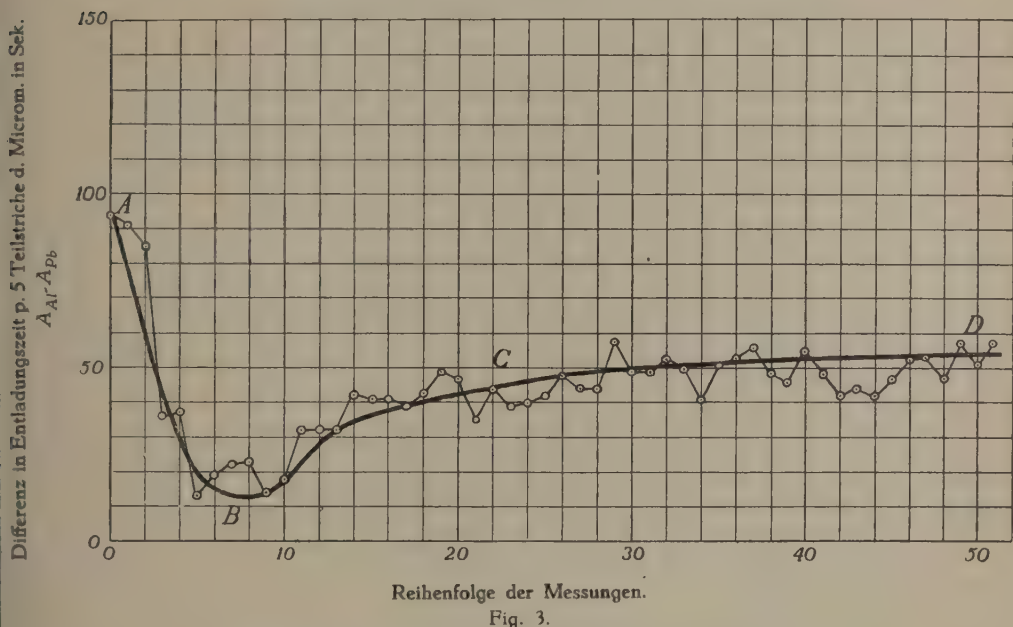
Hierbei ist es wichtig zu bemerken, dass auch die nicht vermerkte Seite abgeschabt wurde und dann praktisch denselben  $B_{Pb}$ -Wert lieferte, denn es wurde Folgendes gefunden:

Zustand	$A_{Pb}$	$A_{Al}$	$B_{Pb}$
Nach 8 Mal abschaben (nicht vermerkte Seite)	182	201	1925

Nachdem der  $B_{Pb}$ -Wert der vermerkten abgeschabten Seite durch Bestrahlung mit Röntgenlicht von 1905 auf 458 gesunken war, wurde nun diese Seite aufs Neue abgeschabt in der Erwartung, dass auf diese Weise die vermerkte Seite wieder einen  $B_{Pb}$ -Wert von etwa 1900 bekommen würde, aber das Resultat war anders. Es stellte sich heraus, dass der  $B_{Pb}$ -Wert, welcher am Ende der Bestrahlung 458 betrug, zwar stieg, aber nicht weiter, als bis zu 900. Dieses überraschende Resultat brachte uns dazu, auch die abgeschabte, unvermerkte, *unbestrahlte* Seite nochmals zu messen. Vor der Bestrahlung der anderen vermerkten Seite betrug der  $B_{Pb}$ -Wert der unvermerkten Seite, wie oben mitgeteilt wurde, 1925 und jetzt fanden wir den Wert 800, welches aussagt, dass auch die unbestrahlte Seite radioaktiv geworden ist und, weil eine Differenz von 100 in den  $B_{Pb}$ -Wert sicherlich innerhalb des Versuchsfehlers liegt, folgt weiter noch aus obengenanntem Resultat, dass nach Abschaben der bestrahlten Seite eine Bleischicht erreicht wurde, welche ebenso radioaktiv war als die unbestrahlte Seite, woraus sich wieder folgern lässt, dass die Bleiplatte durch die Bestrahlung nicht nur oberflächlich, sondern auch innerlich

radioaktiv geworden war. Dieses wird weniger wunderbar erscheinen, wenn man bedenkt, dass die Bleiplatte nur 2 mm dick war und mit sehr harten Röntgenstrahlen (120 KV.) gearbeitet wurde.

Nach diesen Experimenten ist auch noch die kleinere Platte von Herrn POKROWSKI untersucht. Auch diese Platte wurde an beiden Seiten abgeschabt und danach wurde die vermerkte Seite bestrahlt mit dem folgenden Resultat, wiedergegeben in Fig. 3.



In der Tabelle II sind einige  $A$ - und  $B$ -Werte angegeben :

TABELLE II.

Zustand	$A_{PB}$	$A_{AL}$	$B_{PB}$
Anfangszustand vermerkte Seite, nach abschaben	190	204	2770
Nach 3 Mal bestrahlen	184	202	2066
„ 6 „ „	176	208	1144
„ 11 „ „	166	205	872
„ 15 „ „	169	213	818
„ 19 „ „	168	216	756
„ 25 „ „	162	211	698
„ 36 „ „	163	216	664

Wie man sieht, ist auch hier der  $B_{pb}$ -Wert bei der Bestrahlung stark abgenommen, aber der Endwert ist nach 36 Bestrahlungen offensichtlich noch nicht erreicht.

Die nicht vermerkte abgeschabte Seite hatte anfangs einen  $B_{pb}$ -Wert von 2521. Bei Bestrahlung der anderen vermerkten Seite nahm auch jetzt der  $B_{pb}$ -Wert der unbestrahlten Seite ab und war schliesslich bis zu dem Wert 1271 gesunken, also nicht so weit, wie bei der grösseren Platte gefunden worden war; die kleinere Platte zeigte sich im allgemeinen etwas träger als die grössere.

Schliesslich wurden vollkommen dieselben Experimente mit einer  $Al$ -Platte ausgeführt, d.h. eine  $Al$ -Platte diente wieder zur Kontrolle und die Anderen wurden bestrahlt auf vollkommen derselben Weise wie die  $Pb$ -Platte bestrahlt worden war. Alle Umstände waren sorgfältig vollkommen dieselben gewählt.

Es sei daran erinnert, dass wir schon früher, im Anfang unserer Untersuchungen in dieser Richtung, gleichzeitig eine  $Al$ -Platte und eine  $Pb$ -Platte bestrahlten und niemals eine Änderung bei der  $Al$ -Platte konstatieren konnten, auch nicht wenn die  $Al$ -Platte geätzt worden war. Das Resultat, welches die neuen Versuche lieferten und das mit den früheren vollkommen übereinstimmt ist in Fig. 4 angegeben.



Fig. 4.

Wie aus dieser Figur erhellt, ist die Versuchs-Aluminiumplatte ungeachtet der vielen Bestrahlungen nicht im Geringsten durch das Röntgenlicht beeinflusst, welches nochmals deutlich dartut, dass von einer Abset-



zung von radioaktivem Staub aus der Atmosphäre bei unseren Bestrahlungen nicht die Rede war. Weiter lässt sich aus Fig. 4 folgern, dass bei Aluminium durch die angewandten Bestrahlungen mittelst Röntgenlicht keine Radioaktivität hervorgerufen wurde. Wie oben gesagt fanden wir das schon früher und später wurde dieselbe Tatsache auch von POKROWSKI konstatiert.

In Fig. 5 ist schliesslich noch das Resultat, welches mit Blei des Observatoriums von Paris gefunden wurde, angegeben.

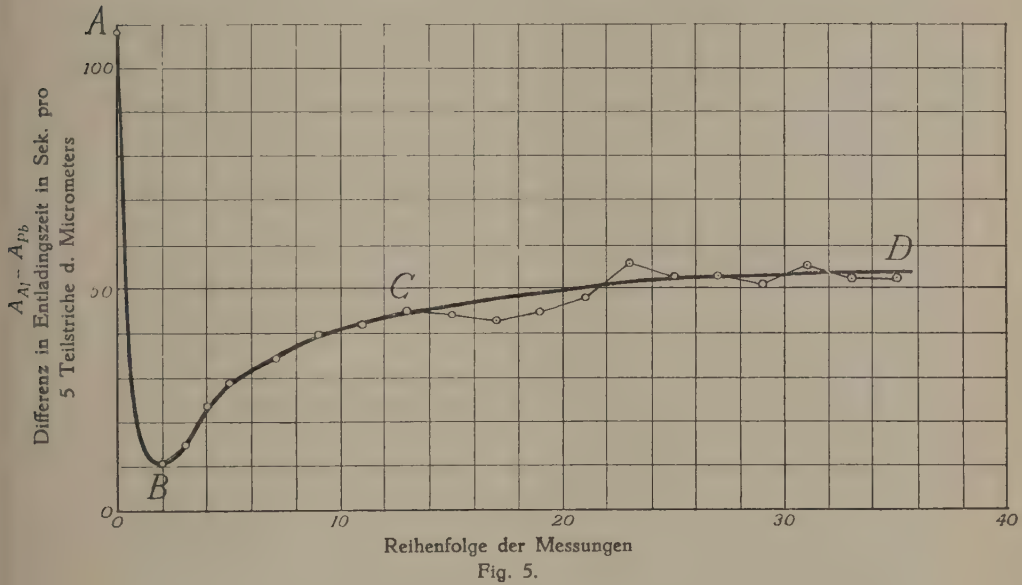


Fig. 5.

Wir wollen nicht unterlassen hier zu bemerken, dass wenn man nicht über ein so äusserst empfindliches Elektrometer, wie das Elektrometer von SZILARD, verfügt, man die hier beschriebene Erscheinung nicht beobachten kann. Wenn M. G. GUEBEN <sup>1)</sup> behauptet niemals einen Unterschied zwischen Aluminium und Blei gefunden zu haben und man bedenkt wie schwierig es für uns war durch Abschaben dem noch unbestrahlten Blei seine Aktivität zu nehmen, sodass es in dem Elektrometer untersucht, nahezu denselben Wert als eine inaktive Aluminiumplatte zeigte, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sein Elektrometer nicht empfindlich genug war um Erscheinungen, wie die hier mitgeteilten, zu beobachten.

### Zusammenfassung.

Mit den Bleiplatten, welche Herr POKROWSKI so freundlich war uns zuzusenden, wurden unsere Bestrahlungsversuche mit Röntgenlicht fortgesetzt. Die Bleiplatten waren von Herrn POKROWSKI an beiden Seiten

<sup>1)</sup> Ann. de la Société Scientifique de Bruxelles 50, 117 (1930).

mit Röntgenlicht schon bestrahlt und zeigten eine stärkere Radioaktivität, als eine unserer auf dieselbe Weise aktivierten Platten. Es stellte sich aber heraus, dass dieses nicht einer Differenz in der Reinheit des Bleies zugeschrieben werden kann, denn die Bleiplatten des Herrn POKROWSKI's verhielten sich bei unseren Versuchen vollkommen, wie unsere Bleiplatten. Die quantitative Differenz muss also eine andere Ursache haben.

Unsere Versuche ergaben erstens, dass den Bleiplatten des Herrn POKROWSKI durch Abschaben ihre Aktivität in starkem Masse genommen werden konnte und dass bei erneuter Bestrahlung mit Röntgenlicht die Radioaktivität mit Schwankungen wieder anstieg um sich asymptotisch einem Endwert zu nähern. Dieser Endwert stimmt wohl mit unseren früheren Resultaten, aber nicht mit dem von POKROWSKI erreichten Endwert überein, obwohl absichtlich die Umstände vollkommen so gewählt wurden, wie POKROWSKI angibt.

Als der Endwert ungefähr erreicht war, wurde die Bestrahlung fortgesetzt, während durch den bleiernen Bestrahlungskasten ein starker Luftstrom geblasen wurde. Dieses hatte absolut keinen Einfluss auf den Verlauf der Radioaktivität mit der Bestrahlung, welches bewies, dass hier von einer Absetzung radioaktiver Stoffe aus der Atmosphäre nicht die Rede war. Dieses wurde auch noch auf eine andere Weise dargetan. Eine Aluminiumplatte wurde wiederholt auf dieselbe Weise bestrahlt wie die Bleiplatte und das Resultat war, dass die Al-Platte durch diese Bestrahlung nicht im geringsten beeinflusst wurde.

Schliesslich zeigte sich, dass, wenn die Radioaktivität der Bleiplatte nach längerer Bestrahlung ihren Endwert ungefähr erreicht hatte und dann aufs Neue abgeschabt wurde, die Platte sich ihre Radioaktivität nicht mehr nehmen liess. Es wurde dann auch die unbestrahlte Seite gemessen, wobei sich herausstellte, dass auch diese Seite radioaktiv geworden war und dass die Grösse dieser Aktivität mit derjenigen der abgeschabten Seite übereinstimmte, woraus sich folgern liess, dass die Bleiplatte von etwa 1.1 mm Dicke bei der Bestrahlung auch innerlich aktiviert war. Die Versuche werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

*Amsterdam, 25 Juni 1931.*

*Laboratorium für allgemeine und  
anorganische Chemie der Universität.*

**Botany.** — *Die quantitative Arbeitsmethode mit Wuchsstoff.* Von H. G. VAN DER WEY. (Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT.)

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

Da ich beabsichtige, den Transport des Wuchsstoffes zu untersuchen, und dazu auf die von F. W. WENT (6) eingeführte quantitative Wuchsstoffbestimmung angewiesen war, so habe ich mich zuerst in diese ziemlich schwierige Technik eingearbeitet. Ich habe mir dabei die Frage gestellt, ob es nicht möglich wäre, die Methodik zu vereinfachen und zu verbessern. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich damit. Es wird darin behandelt :

1. Ein neues Dekapitationsverfahren.
2. Die Parallelität zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung bei verschiedenen Bedingungen.
3. Mehrfache Dekapitation.
4. Wuchsstoffbildung und Reaktionsvermögen von Avenapflanzen, welche unter verschiedenen Bedingungen aufgewachsen sind.
5. Wuchsstoffproduktion von *Zea Mays*.
6. Beschränkung der Diffusion von Wuchsstoff aus der Spitze in den Agar.

#### 1. *Ein neues Dekapitationsverfahren.*

F. W. WENT (6) und DOLK (3) dekapitierten nach der von STARK und DRECHSEL (5) beschriebenen Methode. Das von mir eingeführte und im Utrechter Laboratorium schon seit mehr als einem Jahre angewendete etwas geänderte Dekapitationsverfahren geschieht mittels einer dazu konstruierten Schere. Die Koleoptile wird damit von zwei Seiten auf gleicher Höhe gleichzeitig bis zum Primärblatt eingeschnitten und in demselben Bewegungsgang wird durch Emporheben der Schere die Spitze abgehoben. Die Dekapitationsschere ist in Fig. 1 abgebildet worden: *A* total, *B* die Spitzen der Arme, *C* das Dekapitationsverfahren im Querschnitt. Man kann sie sich aus einer gewöhnlichen Schere zurechtmachen. Sie kann nicht ganz geschlossen werden, und zwar wird das durch die Stellschraube *Ss* verhindert. Auf jedes der zwei Arme ist ein Messingstück (*P* 1 und *P* 2) angelötet worden. An der Unterseite dieser Messingstücke sind mittels der kleineren Messingstückchen *a* 1 und *a* 2 und den Schrauben *Sa* 1 und *Sa* 2 Messerchen (*m* 1 und *m* 2) befestigt worden. Wenn die Schere so weit geschlossen ist, wie es die Stellschraube *Ss* erlaubt, befinden sich die Messerchen in einer Ebene und lassen einen Spalt auf, welcher so breit ist wie der Querschnitt des Primärblattes in der Höhe der Dekapitation. Die Messerchen haben die halbe Länge einer Rasierklinge und sind auch daraus gemacht worden. An der oberen Seite sind sie bis auf

einen schmalen Streifen von den Messingstückchen  $b_1$  und  $b_2$  überdeckt, welche auch mittels Schrauben ( $Sb_1$  und  $Sb_2$ ) an den Messingstückchen  $P_1$  und  $P_2$  festgemacht sind. Die freien Streifen der Messerchen sind so breit, dass sie nur bis zum Primärblatt in die Koleoptile eindringen können.

Zur Dekapitation schliesst man die Schere, welche horizontal gehalten wird, und schneidet dabei mit den Messerchen bis zum Primärblatte in der Koleoptile ein, während die Spitze zwischen den Messingstückchen  $b_1$  und  $b_2$  gefasst wird. In dieser Lage wird die Schere auf- und damit die Spitze abgehoben. Dieses Verfahren ist im Querschnitt abgebildet. Oeffnet man die Schere, so bleibt die Spitze stehen, und man kann gleich einen folgenden Keimling dekapitieren. Es ist möglich, in dieser Weise ein Dutzend Pflanzen in einem Bruchteil von einer Minute zu behandeln. Dann beseitigt man die Spitzen oder setzt sie auf ein Agarplättchen.

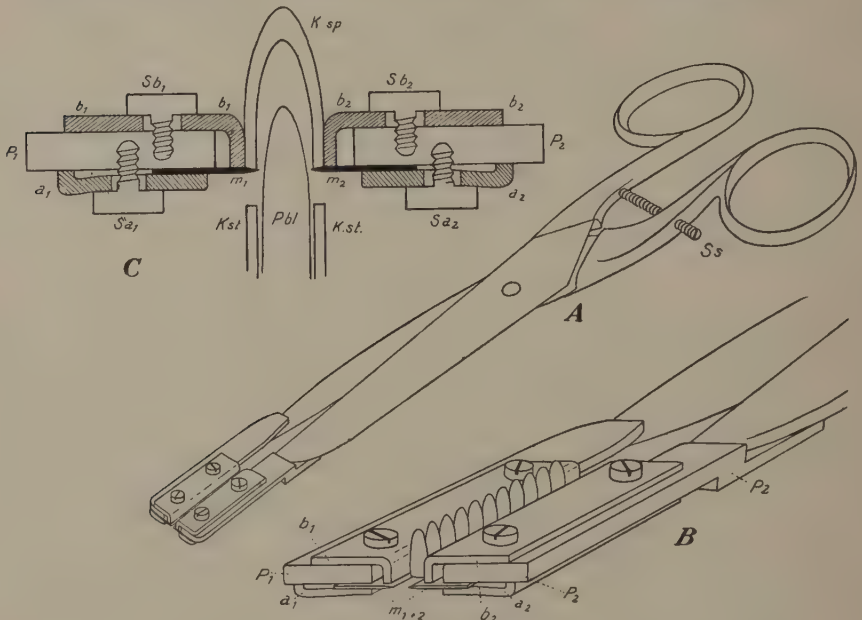


Fig. 1. Dekapitationsschere. Erklärung im Text.

Zur Dekapitation von *Zea Mays*, von welcher Pflanze meistens der Wuchsstoff genommen wurde, ist dieselbe Schere zu verwenden; sie wird nur ein wenig verschieden eingestellt. Das ist dadurch möglich, dass die Löcher in den Messingstückchen  $a$  und  $b$  viel grösser sind als die Schrauben  $Sa$  und  $Sb$ , womit sie auf  $P$  befestigt werden.

Das Primärblatt wurde meistens mit einer Pinzette losgezogen, deren Spitzen mit Korkklötzchen versehen worden waren. Es bricht dann nicht so leicht ab.

Das oben beschriebene Dekapitationsverfahren ist also viel einfacher

als die Stark'sche Methode und ermüdet den Experimentator nicht so bald, was besonders wichtig ist, wenn man mit einer grossen Pflanzenanzahl arbeiten will. Es ist aber nicht gelungen, damit den mittleren Fehler bei der Wuchsstoffanalyse erheblich zu erniedrigen. Meines Erachtens ist die Variabilität der Pflanzen die Ursache davon.

## 2. Die Parallelität zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung unter verschiedenen Bedingungen.

Nach F. W. WENT (6) laufen Wuchsstoffmenge im Agar und Krümmung bis zu einer gewissen Grenze hin parallel. Oberhalb dieser Grenze nimmt die Krümmung nicht mehr zu, wenn noch mehr Wuchsstoff aufgesetzt wird, sondern behält den gleichen Wert. Die Grenze der Krümmung lag bei  $10^\circ$  bis  $20^\circ$ , und wurde Grenzwinkel genannt.

Es kam mir erwünscht vor, die Beziehungen zwischen Wuchsstoff und Krümmung noch einmal bei verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Von meinen Versuchen bespreche ich hier nur diejenigen, welche am meisten charakteristisch sind. Die gesamten Versuche sind in Tabelle I wiedergegeben worden. Man findet in der ersten Spalte die Versuchsnummer, in den nächsten sechs Spalten die Krümmungen ( $\pm$  mittlere Fehler) von verschiedenen Wuchsstoffmengen, die in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Die übrigen Werte der Tabelle können hier ausser acht gelassen werden und werden später besprochen.

Die Parallelität zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung tritt besonders deutlich hervor in den Versuchen 44A und 44B. Sie sind in Figur

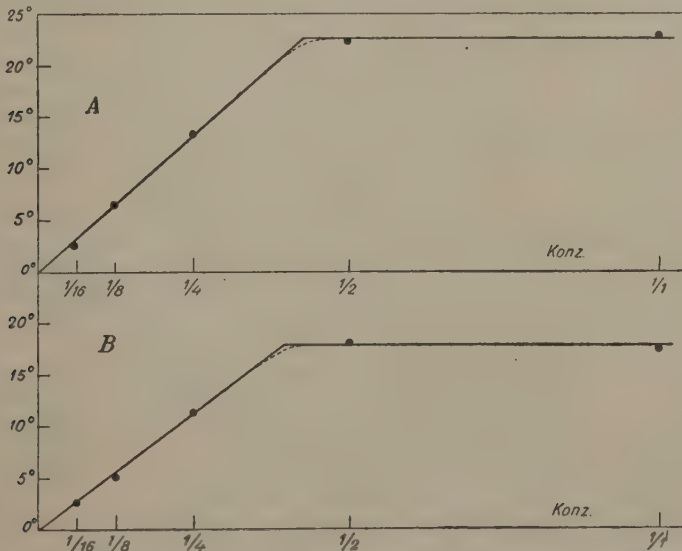


Fig. 2. Die Beziehung zwischen Wuchsstoffmenge (Abszisse) und Krümmung (Ordinate) A. wenn die bei der ersten Dekapitation abgeschnittene Spitze 4 mm., B. wenn sie 10 mm. lang war.



TABELLE I

Versuchs- nummer	Krümmung ( $\pm$ mittlerer Fehler) nach Erhalten von Wachstoffsengen im Verhältnis:						Zeit in Min. zwi- schen den beiden Dekapitationen	Zeit in Minuten nach der letzten Dekapitation bis zum Aufsetzen des Wachstoffs	
	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{1}$			
39	A	—	—	$11.3 \pm 0.9$	$16.0 \pm 0.9$	—	$17.7 \pm 0.8$	190	43
	B	—	—	$12.1 \pm 0.6$	$17.9 \pm 0.8$	—	$18.1 \pm 1.0$	190	46
	C	—	—	$15.5 \pm 1.3$	$21.4 \pm 1.3$	—	$23.5 \pm 2.2$	190	45
	D	—	—	$15.8 \pm 0.8$	$22.0 \pm 0.8$	—	$24.1 \pm 0.8$	190	47
44	A	$2.8 \pm 0.3$	$6.8 \pm 0.7$	$13.3 \pm 1.1$	$22.3 \pm 1.0$	—	$22.8 \pm 1.1$	140	20
	B	$2.5 \pm 0.3$	$5.0 \pm 0.3$	$11.2 \pm 0.8$	$18.0 \pm 1.3$	—	$17.3 \pm 0.8$	150	17
51	B	—	$7.0 \pm 0.5$	$13.4 \pm 0.8$	$16.6 \pm 1.1$	—	$17.0 \pm 0.7$	210	3
	A	—	$6.3 \pm 0.4$	—	$13.8 \pm 0.8$	—	$13.6 \pm 0.8$	210	3
52	A	—	—	$3.5 \pm 0.3$	$6.8 \pm 0.8$	—	$8.9 \pm 0.7$	100	20
	B	—	—	$2.8 \pm 0.4$	$5.6 \pm 0.9$	—	$8.0 \pm 0.5$	100	20
53	A	—	—	$11.4 \pm 1.0$	$20.2 \pm 1.1$	—	$28.9 \pm 1.1$	180	40
	B	—	—	$7.0 \pm 1.1$	$14.0 \pm 1.7$	—	$13.6 \pm 1.1$	180	17
55	A	—	—	$3.6 \pm 0.9$	$6.0 \pm 0.4$	$11.1 \pm 1.1$	$13.0 \pm 0.8$	120	25
	B	—	—	$3.8 \pm 0.8$	$7.5 \pm 0.8$	$7.4 \pm 1.0$	$9.0 \pm 0.7$	120	25

## BEMERKUNGEN.

(Wenn nicht anderes erwähnt wird, sind die Versuchspflanzen in Wasser gezüchtet).

- 39 { A. In Wasser gezüchtet, Primärblatt bei 1. Dekapitation losgezogen.  
       B. " " " " " 2. " "  
       C. " Erde " " " 1. " "  
       D. " " " " " 2. " "
- 44 { A. Länge der abgeschnittenen Spitzen bei der ersten Dekapitation etwa 4 mm.  
       B. " " " " " " " 10 mm.
- 51 { B. Krümmung nach 112 Minuten photographiert.  
       A. " " " 80 " "
- 52 { A. Versuchspflanzen etwa  $1/2$  Tag älter als gewöhnlich.  
       B. Versuchspflanzen wie oben, Krümmungen von den abgeschnittenen Koleoptilen.
- 53 { A. Normale Pflanzen.  
       B. Abgeschnittene Koleoptilen.
- 55 { A. Normale Pflanzen.  
       B. Abgeschnittene Koleoptilen.

2 graphisch dargestellt worden und stimmen vollkommen mit den in Figur 8 von WENT (6) wiedergegebenen überein. Sie haben aber den Vorteil, dass die Proportionalität nach unten bis zum Winkel von  $2.5^\circ$  nachgewiesen werden konnte, nach oben die Krümmung bei viel grösserer Wuchsstoffkonzentration (bis mehr als 2 mal die für das Erreichen des Grenzwinkels notwendige Konzentration) bestimmt wird, während die Bestimmung der *geringsten* Wuchsstoffmenge im WENTschen Versuch noch eine Krümmung von  $8.9^\circ$  verursachte. Bei etwa  $22.5^\circ$  in Versuch 44A,  $17.5^\circ$  in Versuch 44B wird der Grenzwinkel erreicht, wirken also andere Faktoren als die Wuchsstoffmenge beschränkend auf die Krümmung.

Es fragt sich, ob die Beziehungen zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung die gleichen sind, wenn die Krümmung verschiedene Zeit nach dem Aufsetzen des Agars bestimmt wird. Mit dieser Frage beschäftigt sich Versuch 51 (Tabelle I). Ich setzte auf zwei vollkommen gleiche Pflanzengruppen A und B (Versuch 51 A und B) Wuchsstoffmengen im Verhältnis 1 : 2 : 4 : 8. Die Krümmungen von Gruppe A wurden nach 80, die von Gruppe B nach 112 Minuten photographiert. Es stellte sich heraus, dass die Krümmungsgrösse bei Gruppe A (nach 80 Minuten) im Gebiete, wo die Krümmungsgrösse der aufgesetzten Wuchsstoffmenge proportional ist (Wuchsstoffmenge  $\frac{1}{8}$ ), 88 % von den Werten der Gruppe B (nach 112 Minuten photographiert) beträgt. Im Gebiete, wo die Krümmungsgrösse mit zunehmender Wuchsstoffmenge gleich bleibt (Wuchsstoffmengen  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{1}$ ), sind die Werte der Gruppe A 82 % von den Werten der Gruppe B. Die Beziehungen zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung sind also in beiden Fällen nahezu die gleichen. Das ist deshalb von grosser praktischer Bedeutung, weil man nicht daran gebunden ist, die Krümmung immer nach der gleichen Zeit, nachdem der Wuchsstoff aufgesetzt wurde, zu bestimmen.

Da ich die Absicht hatte, den Transport des Wuchsstoffes hauptsächlich an aus der Koleoptile geschnittenen Zylinderchen zu untersuchen, so erschien es mir nützlich, auch die Krümmung von abgeschnittenen und darauf mit der Basis in Wasser gesteckten Koleoptilen zu bestimmen, um zu sehen, inwiefern diese sich als normale Pflanzen verhalten. Solche Koleoptilen haben keine Zufuhr mehr von den für die Zellstreckung notwendigen Stoffen, welche aus der Basis herangeführt werden und von WENT (6) unter dem Namen „Zellstreckungsmaterial“ zusammengefasst sind. Es war also zu erwarten, dass diese Stoffe eher aufgebraucht wurden, was sich in einem geringeren Grenzwinkel äussern sollte. Inwiefern die von kleinen Wuchsstoffmengen verursachten Krümmungen auch kleiner sind als diejenigen von normalen Pflanzen, ergibt sich aus den Versuchen.

Unmittelbar bevor der Wuchsstoff aufgesetzt wurde, also nachdem das Primärblatt los gezogen und abgeschnitten worden war, wurden die Koleoptilen an der Basis abgeschnitten und auf dünne gläsernen Stäbchen geschoben, welche in mit Wasser gefüllten Löchern in einem Paraffinblock

steckten. Die Stäbchen waren so dünn, dass sie die Koleoptile nicht ausdehnten.

In Tabelle II stehen die Krümmungen von normalen Pflanzen und von abgeschnittenen Koleoptilen in derselben Spalte; alle rühren von geringen Wuchsstoffmengen her. Die untere Zahl in den Spalten stellt das Verhältniss der Krümmung von den abgeschnittenen Koleoptilen zu der der normalen Pflanzen da.

Die Tabelle III zeigt die Beziehung zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung von normalen Pflanzen und entsprechend von abgeschnittenen Koleoptilen. Die Versuche stehen auch in der Tabelle I. Während in Versuch 52, welcher mit alten Pflanzen ausgeführt wurde, sowohl das Reaktionsvermögen <sup>1)</sup> als auch der Grenzwinkel von den abgeschnittenen Koleoptilen hinter demjenigen der normalen Pflanzen nur wenig zurücksteht, beträgt in Versuch 53, der mit ziemlich jungen Pflanzen ausgeführt wurde, das Reaktionsvermögen nur 81 %, der Grenzwinkel noch nicht die Hälfte von dem Wert der normalen Pflanze. Man könnte auch sagen, dass die Parallelität zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung hier bei den abgeschnittenen Koleoptilen viel weniger weit geht. Das letztere lässt sich auch von Versuch 55 sagen, obschon die Zahlen hier nicht sehr schön sind. Das Reaktionsvermögen ist in diesem Falle demjenigen von normalen Pflanzen etwa gleich.

Zusammenfassend kann man nicht sagen, dass abgeschnittene Koleoptilen essentiell verschieden von den normalen Pflanzen reagieren; nur ist im Allgemeinen ihr Reaktionsvermögen geringer, und der Grenzwinkel wird eher erreicht. Der auch von DU BUY <sup>1)</sup> festgestellte Unterschied zwischen alten und jungen Pflanzen bildet eine Reihe von Problemen an sich, deren Lösung mich viel zu weit führen würde.

Schliesslich ist noch wichtig, dass die Krümmung der abgeschnittenen Koleoptilen sich gleich weit erstreckt wie bei intakten Pflanzen, der Wuchsstoff also über dieselbe Strecke transportiert sein muss.

### 3. Mehrfache Dekapitation.

Das Wachstum einer Avenakoleoptile ist u.a. von der zur Verfügung stehenden Wuchsstoffmenge abhängig. Der Wuchsstoff wird nur in der Spitze gebildet und von dort durch die ganze Koleoptile transportiert. Wird die Spitze abgeschnitten, so erhalten die sich streckenden Zellen keinen neuen Wuchsstoff mehr; während des weiteren Wachstums dieser Zellen wird also die vorhandene Wuchsstoffmenge allmählich aufgebraucht und die Wuchsstoffkonzentration herabgesetzt. Die anderen für das Wachstum notwendigen Faktoren (das Zellstreckungsmaterial von WENT) werden aber stetig aus der Basis zugeführt. Es ist zu erwarten,

---

<sup>1)</sup> Das Reaktionsvermögen ist ein relatives Mass für das Verhältnis zwischen Krümmungsgrösse und dazu benötigter Wuchsstoffmenge.

TABELLE II.

KrümmungsgröÙe von normalen und abgeschnittenen Pflanzen nach Erhalten der gleichen Wuchsstoffmenge.

Versuchsnummer	2 mal dek.		3 mal dekapiert				1 mal dekapiert			
	33 A und B	35 A	35 B	35 C	35 D		35 A	35 B	35 C	35 D
Normal	$9.4 \pm 0.6$	$8.4 \pm 0.4$	$3.8 \pm 0.6$	$10.0 \pm 0.7$	$8.2 \pm 0.5$		$2.6 \pm 0.3$	$2.7 \pm 0.3$	$4.5 \pm 0.2$	$2.7 \pm 0.3$
Absgeschnitten	$4.5 \pm 0.4$	$5.4 \pm 0.4$	$2.6 \pm 0.4$	$6.0 \pm 0.7$	$4.9 \pm 0.6$		$2.2 \pm 0.4$	$2.3 \pm 0.3$	$3.0 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.3$
Verhältnis	0.48	0.64	0.68	0.60	0.60		0.84	0.85	0.67	0.85

TABELLE III.

Die Krümmungen von normalen (n) und an der Basis abgeschnittenen (a) Pflanzen infolge von Wuchsstoffmengen in einem bestimmten Verhältnis.  
(Für mittleren Fehler vergl. Tabelle I).

Versuchsnummer	Wuchsstoff aufgesetzt im Verhältnis										Grenzwinkel	Reaktionsvermögen der abgeschnittenen Pflanzen im Verhältnis zu den normalen
	$1/4$		$1/2$		$3/4$		$1/1$					
	n	a	n	a	n	a	n	a	n	a		
52	3.5	2.8	6.8	5.6	—	—	8.9	8.0	8.9	8.0	0.81	
53	11.4	7.0	20.2	14.0	—	—	28.9	13.6	28.9	13.8	0.65	
55	3.6	3.8	6.0	7.5	11.1	7.4	13.0	9.0	> 13.0	9.0	ungefähr 1.	

dass eine solche vor einiger Zeit dekapitierte Pflanze mit einer geringen Wuchsstoffkonzentration in den Zellen, stärker auf eine einseitig aufgesetzte Wuchsstoffmenge reagiert als eine Pflanze, welche gleich zuvor dekapitiert worden ist, wenigstens wenn die Zellen sich im übrigen nicht geändert haben. Nach den Untersuchungen von HEYN (4) ist eine solche Aenderung sehr wohl vorhanden. Darauf will ich aber hier nicht eingehen.

Da die Genauigkeit der Wuchsstoffanalyse von der Empfindlichkeit des Reaktionsmaterials abhängig ist, schien es mir wichtig zu sein, zu untersuchen, ob ich in dieser Weise diese Empfindlichkeit erhöhen konnte. Es ist dann aber notwendig, nach ein Paar Stunden noch einmal zu dekapitieren, weil bekanntlich die oberen Zellen einer dekapitierten Koleoptile nach etwa zwei und einer halben Stunde anfangen, Wuchsstoff zu produzieren. Wenn man das noch einmal wiederholt, wächst die Pflanze fast gar nicht mehr, wie DOLK (3) gezeigt hat.

Die Versuche sind sowohl mit in Erde, als mit nach der Methode von WENT in Wasser gezüchteten Pflanzen ausgeführt worden. Wenn einmal und mehrfach dekapitierte Pflanzen verglichen werden, war die total abgeschnittene Spitzenlänge dieselbe. Diese Versuche sind ausserdem noch mit an der Basis abgeschnittenen Koleoptilen gemacht worden; sie wurden dann gleich nach der letzten Dekapitation abgeschnitten und unmittelbar darauf mit Wuchsstoff versehen.

In Tabelle IV stehen die Krümmungen von einfach und dreifach dekapitierten Pflanzen, die jedesmal dieselbe Wuchsstoffmenge erhalten hatten, untereinander. (Versuch 35) Die untere Zahl in jeder Spalte ist das

TABELLE IV (Versuch 35)

Die Krümmungen von 1 mal und 3 mal dekapitierten Pflanzen nach Erhalten von gleichen Wuchsstoffmengen

	normale Pflanzen				abgeschnittene Koleoptilen			
1 mal dekapitiert	2.6 ± 0.3	2.7 ± 0.3	4.5 ± 0.2	2.7 ± 0.3	2.2 ± 0.4	2.3 ± 0.3	3.0 ± 0.0	2.3 ± 0.3
3 mal dekapitiert	8.4 ± 0.4	3.8 ± 0.6	10.0 ± 0.7	8.2 ± 0.5	5.5 ± 0.4	2.6 ± 0.4	6.0 ± 0.7	4.9 ± 0.6
Verhältnis $\frac{3 \text{ mal}}{1 \text{ mal}}$	3.2	1.4	2.2	3.0	2.5	1.1	2.0	2.1

Verhältnis der Krümmungen. In einem anderen Versuche ergab eine bestimmte Wuchsstoffmenge, welche gleich nach der einzigen oder der zweiten Dekapitation, 110 Minuten nach der ersten, aufgesetzt wurde, im ersten Falle eine Krümmung von  $0.8^\circ \pm 0.3^\circ$ , im letzten Fall bei im übrigen vollkommen gleichen Pflanzen  $8.0^\circ \pm 0.5^\circ$ . Wir sehen also, dass die Krümmung von mehrfach dekapitierten Pflanzen sehr viel stärker ist.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die gleiche Wuchsstoffmenge gesetzt auf Pflanzen, welche alle zweimal dekapitiert worden waren, aber



in verschiedenen Zeitabständen nach einander. Gleich nach der letzten Dekapitation wurde der Wuchsstoff aufgesetzt. So finden wir in der Tabelle V in je zwei zusammen gehörenden Spalten a. die Zeit in Minuten zwischen den beiden Dekapitationen, b. den dann auftretenden Krümmungswinkel. 0 Minuten heisst: einmal dekapitiert. Versuch 47, mit ge-

TABELLE V.

Krümmungen von 2 mal dekapitierten Pflanzen. Die aufgesetzte Wuchsstoffmenge war gleich gross: a. in Versuch 47 A und C, b in Versuch 47 B und D, c in Versuch 48 A bis D, die Zeit  $Z$  in Minuten zwischen den beiden Dekapitationen war verschieden.  $Z=0$  heisst, dass nur 1 mal dekapitiert wurde. Unmittelbar nach der letzten oder der einzigen Dekapitation wurden die Pflanzen mit Wuchsstoff versehen.

Vers.nr.	$Z$	Krümmung	$Z$	Krümmung	$Z$	Krümmung	$Z$	Krümmung
47	A 0	$0.7 \pm 0.3$	94	$1.5 \pm 0.3$	176	$2.6 \pm 0.4$	—	—
	B 0	$0.3 \pm 0.3$	150	$3.1 \pm 0.6$	177	$5.7 \pm 0.7$	—	—
	C 0	$0.5 \pm 0.3$	95	$1.4 \pm 0.3$	167	$2.6 \pm 0.4$	—	—
	D 0	$0.3 \pm 0.4$	91	$2.5 \pm 0.3$	162	$5.9 \pm 0.4$	—	—
48	A 0	$13.1 \pm 1.4$	42	$12.8 \pm 1.3$	126	$15.1 \pm 1.2$	160	$22.7 \pm 1.6$
	B 0	$15.5 \pm 1.4$	40	$14.4 \pm 1.3$	130	$23.1 \pm 1.2$	180	$28.4 \pm 0.9$
	C 0	$12.7 \pm 1.0$	37	$11.2 \pm 1.3$	135	$17.8 \pm 1.3$	187	$24.9 \pm 1.2$
	D 0	$8.5 \pm 1.2$	39	$7.4 \pm 1.2$	135	$15.0 \pm 1.0$	185	$18.0 \pm 0.7$

## BEMERKUNGEN.

47	A 2	Std. geweicht, in Wasser gez.	
	B 2	„ „ „ „ „ „	„ „
	C 1	„ „ „ „ „ „	„ „
	D 1	„ „ „ „ „ „	„ „
48	A 1	„ „ „ „ „ „	„ „
	B 2	„ „ „ „ „ „	„ „
	C 1	„ „ „ „ Erde	„ „
	D 2	„ „ „ „ „ „	„ „

ringen Wuchsstoffmengen ausgeführt, zeigt einen ausserordentlichen Anstieg der Krümmung während der Versuchsdauer (etwa 3 Stunden). Bei Versuch 48 sind ziemlich grosse Wuchsstoffmengen benützt worden. Nach etwa 40 Minuten hat hier die Krümmung jedenfalls nicht zu, doch eher etwas abgenommen. Später steigt sie aber ziemlich stark an, bis sie nach etwa drei Stunden ungefähr doppelt so gross ist als im Anfang. Weshalb die Krümmung hier erst nach 40 Minuten zunimmt, ist schwer zu sagen. Jedenfalls hat es mit dem Verbrauch des Wuchsstoffes in den Zellen nichts zu tun und wird von anderen Faktoren bedingt.

Schliesslich sind derartige Versuche noch mit Wuchsstoffmengen in einem bestimmten Verhältnis gemacht worden. Beachten wir die erste graphische Darstellung, welche aus den Werten von Versuch 54 konstruiert worden ist (Figur 3 A). Sie zeigt die Zunahme der Krümmung (Ordinate) in der Zeit (Abszisse) bei Wuchsstoffmengen im Verhältnis 1 : 2 : 4. Die Werte können auch in einer anderen Weise dargestellt werden. (Figur 3 B). Die Abszisse gibt hier das Verhältnis der Wuchsstoffmengen, die Ordinate die Krümmung. Die Darstellung enthält nun vier Kurven welche die Beziehung zwischen Wuchsstoff und Krümmung zeigen a. wenn zwischen den Dekapitationen 0 Stunden vergangen sind (untere Kurve) b, c und d: wenn diese Zeit 1, 2 und 3 Stunden ist. Bei den drei oberen Kurven ist die Parallelität zwischen Wuchsstoffmenge und Krüm-

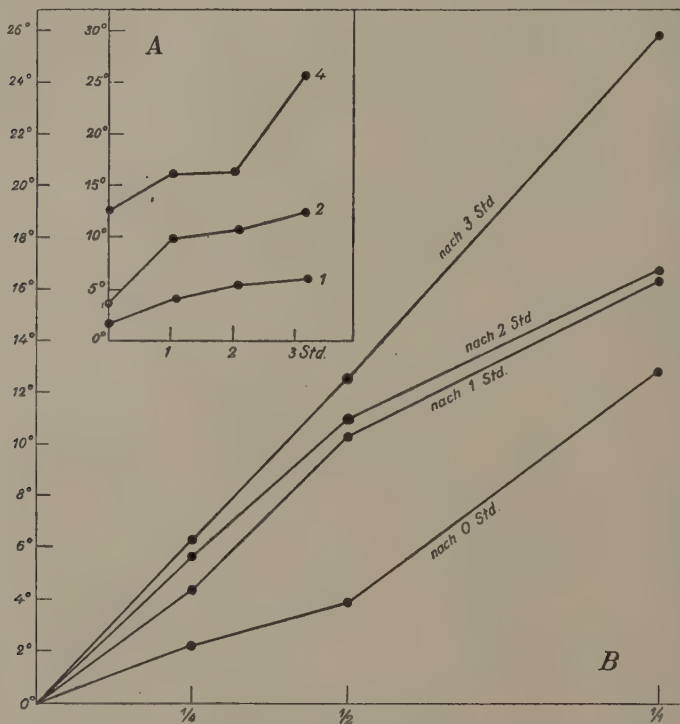


Fig. 3:

- A. Die Krümmung (Ordinate) von Wuchsstoffmengen im Verhältnis 1 : 2 : 4 nach zweifacher Dekapitation, wenn die Zeit zwischen der 1. und 2. Dekapitation 0, 1, 2, 3 Stunden (Abszisse) beträgt.
- B. Die Beziehung zwischen Wuchsstoffmenge (Abszisse) und Krümmung (Ordinate), wenn die Zeit zwischen der 1. und 2. Dekapitation 0, 1, 2, 3 Stunden beträgt.

mung deutlich; bei der oberen Kurve geht sie sogar bis zu 26°, bei der zweiten und dritten von oben besteht sie bei der letzten Bestimmung nicht

mehr, und es liegt die Vermutung nahe, dass hier der Grenzwinkel erreicht ist. Der Verlauf der unteren Kurve (einmal dekapitiert und gleich darauf mit Wuchsstoff versehen) ist derart, dass man den Eindruck bekommt, dass die zwei ersten Werte zu tief liegen. Das ist auch der Fall in Figur 4, welche in derselben Weise wie Figur 3 B die Beziehung zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung von einmal und nach 150 Minuten zum zweiten Male dekapitierten Pflanzen von Versuch 38 C und D darstellt. Hier wurde der Wuchsstoff 50 Minuten nach der ein-

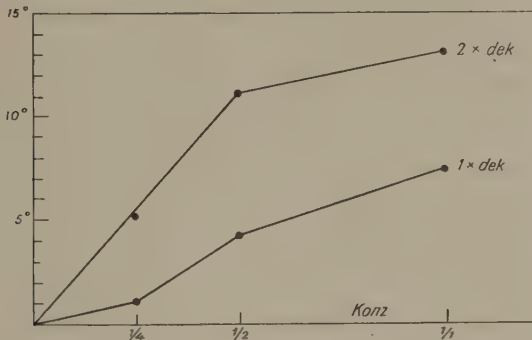


Fig. 4. Die Beziehung zwischen Wuchsstoffmenge (Abszisse) und Krümmung (Ordinate) von 1 mal und von nach 150 Minuten zum 2. Male dekapitierten Pflanzen.

zigen oder 35 Minuten nach der zweiten Dekapitation auf die, in diesem Falle in Erde aufgezogenen Pflanzen gesetzt. Die untere Kurve gilt für einmal, die obere für zweimal dekapitierte Pflanzen. Bei den zweimal dekapitierten Pflanzen besteht eine schöne Proportionalität zwischen den beiden ersten Bestimmungen, bei der dritten Bestimmung ist offenbar der Grenzwinkel erreicht worden. Die Disproportionalität der zwei ersten Werte der unteren Kurve ist grösser, als der mittlere Fehler erlaubt; der erste Wert ist zu gering. Der bei meinen Versuchen gemachte Fehler ist fast immer kleiner als der berechnete mittlere Fehler. Vergleichen wir noch Versuch 47 und 48 miteinander (Tabelle V), so finden wir hier für geringe Wuchsstoffmengen eine viel erheblichere Zunahme der Krümmung nach doppelter Dekapitation (Versuch 47), als für grössere Wuchsstoffmengen (Versuch 48).

Alles weist also darauf hin, dass die Krümmung von einmal dekapitierten Pflanzen bei kleinen Wuchsstoffmengen zu gering ist. Das lässt sich aber ganz gut mit der Annahme einer Proportionalität zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung erklären. Eine eben dekapitierte Koileoptile habe zum Beispiel in ihren Zellen eine Wuchsstoffkonzentration von 100, eine zum zweiten Male dekapitierte von 10 Einheiten. Wird nun Wuchsstoff in der Konzentration 50 aufgesetzt, so wird er das Wachstum im ersten Falle erst beeinflussen können, wenn die Konzen-

tration des Wuchsstoffes in den Zellen auf 50 herabgesetzt ist, im zweiten Falle aber unmittelbar. Man kann also annehmen, dass unterhalb des Grenzwinkelgebietes das Wachstum der vorhandenen Wuchsstoffmenge vollkommen proportional ist.

Die Versuche zeigen jedenfalls deutlich, wie wichtig es ist, Pflanzen zu benützen, welche längere Zeit zuvor dekapitiert worden sind und demzufolge eine geringe Wuchsstoffkonzentration in den Zellen haben. Um die sogenannte Regeneration einer physiologischen Spitze zu verhindern, ist es dann notwendig, nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden aufs neue zu dekapitieren. Ich habe den Eindruck, dass man am besten gleich nach der letzten Dekapitation den Wuchsstoff aufsetzt, habe darüber aber keine Versuche ausgeführt. Die Zeit zwischen Dekapitation und Aufsetzen des Wuchsstoffes war bei den Versuchen von WENT 40 bis 50 Minuten, und diente, wie er sagt, hauptsächlich dazu, um etwaige Krümmungen, welche als Folge der Dekapitation auftreten könnten, aufzudecken. Aus meinen Versuchen kommt wohl ganz klar hervor, dass diese 40 bis 50 Minuten vor allem deshalb wichtig sind, weil während dieser Zeit der vorhandene Wuchsstoff teilweise aufgebraucht wird, und die Pflanzen dadurch in die Möglichkeit versetzt werden, so genau auf Wuchsstoffmengen zu reagieren als für die Versuche nötig ist.

Im Anschluss an die Versuche über die mehrfache Dekapitation will ich nun einzelne Besonderheiten von Tabelle I besprechen. Die Versuche, welche die Tabelle I enthält, sind alle mit doppelter Dekapitation ausgeführt worden. Die Zahl der Minuten zwischen den beiden Dekapitationen, ebenso wie die Zeit zwischen der letzten Dekapitation und dem Aufsetzen des Wuchsstoffes, sind in den zwei vorletzten Spalten der Tabelle eingetragen worden.

In Versuch 39 ist untersucht worden, ob der Moment des Losziehens des Primärblattes auf die Krümmung Einfluss hat. Das geschah in Versuch A und C bei der ersten, in Versuch B und D bei der zweiten Dekapitation. Aus den gefundenen Werten ist zu schliessen, dass dieser Einfluss nicht besteht oder jedenfalls sehr gering ist. In den späteren Versuchen geschah das immer bei der zweiten Dekapitation.

Hat die Länge der abgeschnittenen Spitze Einfluss auf die Krümmung? Darauf beziehen sich die Versuche 44 A und B. (Tabelle I und Figur 1) Die Länge der bei der ersten Dekapitation abgenommenen Spitze war etwa 4 mm in Versuch A (obere Kurve) und etwa 10 mm in Versuch B (untere Kurve). Eine grössere Länge der abgeschnittenen Spitze verursacht also eine etwas geringere Krümmung. Das gilt sowohl für die Krümmung unterhalb des Grenzwinkelgebietes als für den Grenzwinkel selber; die Beziehung zwischen Wuchsstoffmenge und Krümmung ist in beiden Fällen die gleiche. Da das Losziehen des Primärblattes sehr schwierig ist, wenn eine kürzere Spitze als 6 mm. abgeschnitten wird, so war die Spitzenlänge bei allen meinen Versuchen 6 bis 7 mm. Bei der zweiten Dekapitation wurden immer 1—2 mm. vom Stumpf abgeschnitten.



4. *Wuchsstoffbildung und Reaktionsvermögen von Avenapflanzen, welche unter verschiedenen Aussenbedingungen aufgewachsen sind.*

Der Zweck dieser Versuche war, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen die Pflanzen für die Wuchsstoffanalyse möglichst günstig aufwuchsen. Es hatte sich gezeigt, dass Pflanzen, welche bei 30° in einem Thermostaten gekeimt waren, viel geringere Krümmungen mit derselben Wuchsstoffmenge gaben, als solche, die unter im übrigen gleichen Umständen bei Zimmertemperatur keimten. Als die Pflanzen für die Wuchsstoffanalyse verwendet wurden, hatten sie einen vollkommen gleichen Habitus, waren auch gleich lang. Das war bei allen meinen Versuchen bezüglich des Einflusses von verschiedenen Aussenbedingungen auf die Wuchsstoffbildung und das Reaktionsvermögen der Fall. Da die Resultate dieser Versuche wenig eindeutig sind, habe ich die desbezüglichen Werte hier nicht aufgenommen.

Im allgemeinen setzt eine höhere Temperatur während des Keimens sowohl die Wuchsstoffproduktion als das Reaktionsvermögen der Pflanzen herab. Nur in einem Falle war die Wuchsstoffproduktion von „warm“ gekeimten Pflanzen derjenigen der „kalt“ gekeimten gleich. Meistens auch sind Wuchsstoffproduktion und Reaktionsvermögen bei in Wasser gezüchteten Pflanzen geringer als bei in Erde gezüchteten; in Versuch 47 (Tabelle V) stehen die Krümmungen von 2 Stunden geweichten, in Erde gezüchteten Pflanzen bei denjenigen von in Wasser gezüchteten zurück. Schliesslich kann eine längere Zeit des Weichens vor der Keimung bisweilen sowohl die Wuchsstoffbildung als das Reaktionsvermögen erheblich herabsetzen.

Merkwürdig ist die Tatsache, dass eine grössere Wuchsstoffbildung sehr oft mit einem grösseren Reaktionsvermögen zusammen geht. Wenn das Wachstum in dem Moment, wo die Pflanzen dekapitiert wurden, gleich war, muss man auf eine ganz verschiedene Verteilung der für das Wachstum notwendigen Faktoren schliessen. Wir kennen den physiologischen Zustand in diesem Moment aber nicht, sondern wissen nur, dass die zu vergleichenden Pflanzen während ihrer Entwicklung gleich lang geworden sind. Es mögen die Pflanzen wohl einen verschiedenen Alterszustand erreicht haben. (Vergl. DU BUY) Sicher ist es, dass ältere Pflanzen weniger krümmungsfähig sind und weniger Wuchsstoff als jüngere bilden. Auf die erste Tatsache weist Versuch 52 (Tabelle I) hin. Die hier aufgesetzten Wuchsstoffmengen waren noch etwas geringer als diejenigen, welche die Krümmungen von Versuch 53 (in denselben Spalten) verursachten. Es fällt dabei noch die Tatsache auf, dass Reaktionsvermögen und Grenzwinkel von an der Basis abgeschnittenen Koleoptilen der älteren Pflanzen (Versuch 52) nur wenig bei denen von normalen Pflanzen zurückstehen.

Ich will mit den erwähnten Resultaten nur angeben, wie wichtig für das Verständnis des Wachstums die Analyse der verschiedenen Faktoren



während des Verlaufs der Entwicklung der Pflanzen unter verschiedenen Bedingungen ist. Es ist damit von DU BUY und NÜRNBERGK (2) ein Anfang gemacht worden. Mich darin zu vertiefen war nicht meine Absicht, weil meine Untersuchungen auf diesem Gebiete nur den Zweck hatten, die für gutes Reaktionsmaterial für die Wuchsstoffanalyse notwendigen Faktoren aufzufinden.

### 5. Die Wuchsstoffproduktion von *Zea Mays*.

DOLK (3) benützte für seine Versuche meistens Wuchsstoff von *Zea Mays*, weil diese Pflanze nach DOLK etwa 3mal mehr Wuchsstoff als *Avena* bildet. Ausserdem ist das Arbeiten mit den Spitzen von *Zea Mays* viel angenehmer. Wann und unter welchen Bedingungen bildet eine Mais-spitze am meisten Wuchsstoff?

Ein Versuch bezüglich des Einflusses der äusseren Bedingungen auf die Produktion hatte keinen Erfolg, weil die Pflanzen in derselben Zeit sehr ungleich lang ausgewachsen waren. Nur bekam ich den Eindruck, dass die Abhängigkeit der Wuchsstoff-Erzeugung von der Koleoptillänge ausserordentlich gross sein musste<sup>1)</sup>.

In Versuch 32 ist diese Abhängigkeit genau untersucht worden. Es wurden die Spitzen von 12 Pflanzen von bestimmter Länge während 1 Stunde auf vier aufeinander gelegte Agarplättchen gesetzt. Nach einigen Stunden wurden die Plättchen von einander entfernt und in 12 Würfelchen geteilt. Ein solches Würfelchen enthielt dann  $\frac{1}{4}$  Spitzenstunde Wuchsstoff. Fig. 5 stellt die Abhängigkeit der Wuchsstoffbildung von der Spitzenlänge graphisch in Treppenkurven dar. Die Abszisse gibt die Koleoptillänge von den Pflanzen an, deren Spitzen benützt wurden, die Ordinate die Krümmung (der *Avena*-Reaktionspflanzen) pro Spitzenstunde. Figur 5 A bezieht sich auf den besprochenen Versuch, Figur B und C geben einen derartigen Versuch mit einer anderen Varität von *Zea Mays* wieder. In den letzten Fällen findet der Durchbruch des Primärblattes bei einer Koleoptillänge

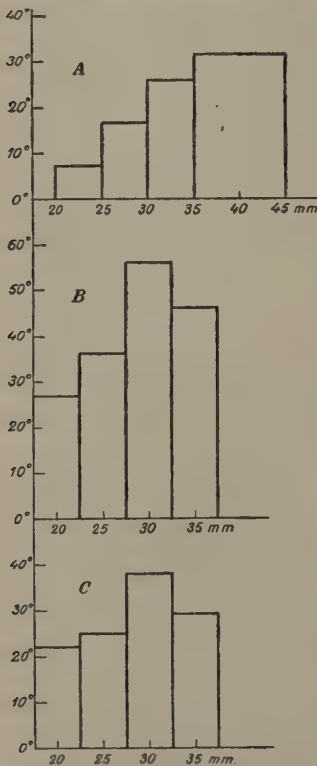


Fig. 5. Die Abhängigkeit der Wuchsstoffbildung in ° pro Spitzenstunde (Ordinate) von der Koleoptillänge (Abszisse) bei *Zea Mays*.

<sup>1)</sup> Nach F. W. WENT (6) ist die Wuchsstoffproduktion von Avenaspitzen innerhalb gewissen Grenzen unabhängig von der Koleoptillänge.

von 30 bis 40 mm. statt, bei der ersten Sorte erreicht die Koleoptile unter denselben Bedingungen öfters eine Länge von 60 mm.

Es ist also sehr wichtig, das Verhalten des Versuchsmaterials in dieser Hinsicht vollkommen zu kennen.

Wie lange hält die Produktion des Wuchsstoffes einer abgeschnittenen Spitze an, und wie verläuft sie während dieser Zeit? Diese Frage wird von Versuch 41 beantwortet. Es standen hier 12 Zea Spitzen während  $1\frac{1}{4}$  Stunde auf vier aufeinander gelegten Agarplättchen. Dann wurden sie während  $1\frac{1}{4}$  Stunde auf vier andere, aufeinander gelegte Plättchen gesetzt. Das wurde noch zweimal wiederholt. Jedes Plättchen hatte demnach  $\frac{5}{16}$  Spitzenstunden Wuchsstoff pro Würfelchen (das Plättchen wird in 12 Würfelchen geteilt). Das Verhältnis der Krümmungen, also auch das Verhältnis der Wuchsstoffproduktion, war dann in den vier Fällen 100 : 94 : 91 : 81, ein anderes Mal 100 : 90 : 91 : 81. Wir sehen, dass die Wuchsstoffbildung nach 5 Stunden noch etwa 80 % vom Anfangswert beträgt. Es scheint also möglich zu sein, eine sehr hohe Wuchsstoffkonzentration zu erreichen, wenn man die Spitzen längere Zeit auf einem Agarplättchen stehen lässt. Dass dem nicht so ist, wird im folgenden klar gelegt.

#### 6. *Beschränkung der Diffusion von Wuchsstoff aus der Spitze in den Agar.*

Nach F. W. WENT (6) sondern Avenaspitzen, welche längere Zeit auf einem Agarplättchen stehen, in der ersten Zeit prozentisch mehr Wuchsstoff ab als später. Er schreibt das einer Wuchsstoffanhäufung im Plättchen in der direkten Umgebung der aufstehenden Spitzen zu. Dadurch würde das Diffusionsgefälle zwischen Spitze und Agar verringert. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass die Konzentration des Wuchsstoffes in dem Agar bei diesen Versuchen schon ziemlich bald so hoch wird, dass kein Wuchsstoff mehr aus den Spitzen in den Agar übergeht.

Das zeigte sich erstens in Versuch 44 C. Es wurde die Wuchsstoffabgabe von 12 Zeaspitzen während 10 Stunden bestimmt. Diese Spitzen standen während 95 bis 142 Minuten auf einem Agarplättchen und wurden dann auf ein anderes Plättchen gesetzt, wo sie aufs neue 95 bis 142 Minuten stehen blieben, u.s.w. Die Wuchsstoffkonzentration in jedem Plättchen wurde auf die Hälfte verringert und dann die Krümmung bestimmt. Die nächste Tabelle enthält die Daten dieses Versuches; der Grenzwinkel lag hier bei etwa  $20^\circ$ .

Es zeigt sich, dass die Spitzen in verschiedener Zeit die gleiche Wuchsstoffmenge abgegeben haben. Das ist nur dadurch zu erklären, dass die Spitzen nicht mehr Wuchsstoff abgeben konnten, als sie in diesen Fällen getan haben. Bezüglich der Abnahme der Fähigkeit, Wuchsstoff zu bilden, gibt dieser Versuch also keinen Schluss. Man kann nur sagen, dass die Spitzen in der 9. und 10. Stunde nach dem Abschneiden noch Wuchsstoff zu bilden vermögen.

TABELLE VI (Versuch 44 C.)

Die Wuchsstoffabgabe von 12 Spitzen von Zea Mays, wenn die Spitzen nach je 95 bis 142 Minuten auf ein anderes Plättchen gesetzt wurden.

Nummer des Plättchens	Minuten des Aufstehens	Verdünnt auf	Krümmung	Krümmung pro Spitzenstunde	Konzentration des Wuchsstoffes vor der Verdünnung
1	120	$\frac{1}{2}$	$12.9 \pm 0.9$	$12.9 \pm 0.9$	$25.8 \pm 1.8$
2	142	$\frac{1}{2}$	$12.3 \pm 0.9$	$10.4 \pm 0.8$	$25.6 \pm 1.8$
3	125	$\frac{1}{2}$	$12.6 \pm 0.8$	$12.0 \pm 0.8$	$25.2 \pm 1.6$
4	95	$\frac{1}{2}$	$12.2 \pm 1.2$	$15.4 \pm 1.5$	$24.6 \pm 2.4$
5	100	$\frac{1}{2}$	$12.9 \pm 1.2$	$15.5 \pm 1.4$	$25.8 \pm 2.4$

In Versuch 47 A und B standen während 3 Stunden auf 16 Agarplättchen, die zu einem Würfel von 4 Plättchen Höhe und 4 Plättchen Grundfläche zusammengelegt waren, 16 Spitzen von Zea Mays. Nachdem dieser Würfel eine Nacht im Eisschrank verbracht hatte, wurde die Krümmung eines solchen (in 12 Würfelchen zerlegten) Agarplättchens mit zwei Pflanzengruppen bestimmt. 12 andere, den vorigen vollkommen gleiche Spitzen standen während derselben Zeit auf 1 Agarplättchen, dessen Konzentration später auf  $\frac{1}{2}$  herabgesetzt wurde. Auch diese Konzentration wurde mit zwei Pflanzengruppen bestimmt. Die Resultate dieses Versuches enthält Tabelle VII.

Es zeigt sich, dass die Krümmung pro Spitzenstunde im letzten Falle nur etwa 45 % von der Krümmung im ersten Fall beträgt. Wenn die Wuchsstoffabgabe aus der Spitze nicht beschränkt worden wäre, so müssten diese Werte gleich sein, und das Verhältnis der Wuchsstoffkonzentration vor der Verdünnung wäre 1 : 12 anstatt 1 : 5.4.

Versuch 45 zeigt dasselbe für Wuchsstoff von Avena. 24 Spitzen standen während 2 Stunden auf 1, auf 2, und auf 4 aufeinandergelegten Agarplättchen. Die Wuchsstoffkonzentration in jedem Plättchen wurde dann so weit herabgesetzt, dass keine Grenzwinkel auftreten konnten. Die Krümmung wurde darauf mit je zwei Gruppen Pflanzen bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle VIII wiedergegeben.

Die Zahlen in der vorletzten Spalte wären 1, 2 und 4, wenn die Abgabe des Wuchsstoffes nicht von der Wuchsstoffkonzentration in dem Agar beeinflusst würde.

Es zeigt sich aus diesen Versuchen ganz deutlich, dass die Beschränkung der Wuchsstoffabgabe nicht allein infolge einer Wuchsstoffanhäufung unmittelbar in der Nähe der aufgesetzten Spitzen stattgefunden hat, weil diese gleich stark wirksam sein müsste, unabhängig von der Zahl der aufeinander gelegten Plättchen. Wir müssen also mit DU BUY (1) annehmen, dass die Spitzen über eine gewisse Konzentration

TABELLE VII (Versuch 47).

Extrak- tionszeit auf Agar in Std.	Anzahl der Spitzen	Anzahl der Plättchen	Verdünnt auf	Nach der Verdünnung			Krümmung pro Spitzenstd.	Vor der Verdünnung		
				Spitzenstun- den pro Würfelchen	Krümmung			Spitzenstun- den pro Würfelchen	Konzentr. des Wuchsstoffes	Verhältnis der Konzen- trationen
					A	B				
3	16	16	1/1	1/4	5.9 ± 0.4	5.7 ± 0.4	23.0	1/4	5.8	1
3	12	1	1/12	1/4	2.6 ± 0.4	2.6 ± 0.4	10.4	3	31.2	5.4

TABELLE VIII (Versuch 45).

Extrak- tionszeit auf Agar in Std.	Anzahl der Spitzen	Anzahl der Plättchen	Verdünnt auf	Nach der Verdünnung				Krümmung pro Spitzenstd.	Vor der Verdünnung		
				Spitzenstun- den pro Würfelchen	Krümmung		Spitzenstun- den pro Würfelchen		Konzentr. des Wuchsstoffes	Verhältnis der Konzen- trationen	
					A	B					
2	24	4	1/2	1/2	11.3 ± 0.7	12.0 ± 0.7	23.6	1	23.6	1	
2	24	2	1/4	1/2	10.8 ± 0.8	12.2 ± 0.9	23.0	2	46.0	1.95	
2	24	1	1/4	1	14.4 ± 0.8	14.5 ± 0.4	14.5	4	58.8	2.50	

hinaus keinen Wuchsstoff an die Agarplättchen, auf welchen sie stehen, mehr abgeben können.

Diese Konzentration ist in verschiedenen Fällen ungleich gross. DU BUY (1) meint, dass die Konzentration des Wuchsstoffes in Avenaspitzen im allgemeinen geringer ist als in Zeaspitzen, somit auch die im Agar zu erreichende höchste Konzentration von Zeawuchsstoff höher ist als diejenige von Avenaspitzen. Wenn das auch in seinen Versuchen der Fall gewesen ist, so lässt sich das doch nicht immer sagen. Es wurde ja in meinem Versuch 45 (Tabelle VIII) eine Konzentration von Avenawuchsstoff in Höhe von  $58.8^{\circ}$  erreicht, während die in Versuch 47 (Tabelle VII) erreichte Zeawuchsstoffkonzentration nur  $31.2^{\circ}$ , in Versuch 44 C (Tabelle VI) etwa  $25^{\circ}$  betrug.

*Botanisches Laboratorium.*

*Utrecht, Juni 1931.*

#### LITERATUR.

1. DU BUY, H. G. (1931) Ueber die Bedingungen, welche die Wuchsstoffproduktion beeinflussen. Proc. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. **34**, S. 277.
  - 2a. DU BUY, H. G. und NUERNBERGK, E. (1929) Ueber das Wachstum der Koleoptile und des Mesokotyls von *Avena sativa* unter verschiedenen Aussenbedingungen. Proc. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. **32**, S. 614.
  - 2b. ——— (1929) Weitere Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes auf das Wachstum von Koleoptile und Mesokotyl bei *Avena sativa*, Proc. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. **32**, S. 806.
  - 2c. ——— (1930) Ueber das Wachstum der Koleoptile und des Mesokotyls von *Avena sativa* unter verschiedenen Bedingungen. Proc. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. **33**, S. 542.
  3. DOLK, H. E. (1930) Diss. Utrecht. Geotropie en Groeistof.
  4. HEYN, A. N. J. (1931) Der Mechanismus der Zellstreckung. Rec. d. trav. bot. néerl. **28**, S. 113.
  5. STARK, P. und DRECHSEL, O. (1922) Phototropische Reizleitungsvorgänge bei Unterbrechung des organischen Zusammenhangs. Jahrb. f. wiss. Bot. **61**, S. 339.
  6. WENT, F. W. (1928) Wuchsstoff und Wachstum. Rec. d. trav. bot. néerl. **25**, S. 1.
-



**Botany.** — *Ueber die Trennung und die Wirkung der beiden Malzamy-lasen ; ein Beitrag zur Kenntniss der Stärke und ihrer Beziehung zum Glycogen.* Von G. A. VAN KLINKENBERG. (Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT.)

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

Im Jahre 1889 veröffentlichte H. P. WIJSMAN eine Dissertation in der in ganz einzigartiger Weise gezeigt wurde, dass Malzextrakt zwei, unabhängig voneinander bestehenden Enzyme enthält. Sein Verfahren beruht auf der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Enzyme in Stärkehaltiger Gelatine. Wenn man in eine Petrischale eine Gelatine-Platte herstellt, welche neben 8 % Gelatine etwa  $\frac{1}{4}$  % lösliche Stärke enthält, und bringt darauf einen kleinen Tropfen Malzextrakt, so diffundiert von dort aus die Amylase in die umgebenden Gelatine und greift dabei die Stärke an. Am schönsten bekommt man diese Erscheinung zu sehen, wenn man nach einer Diffusion von mehreren Tagen bei niedriger Temperatur ( $5^{\circ}$ - $10^{\circ}$  C.), die Platte mit einer verdünnten Lösung von Jodjodkalium übergiesst. Es zeigt sich dann auf einem tiefblauen Grunde ein rundes Diffusionsfeld, welches aus zwei Teilen besteht : einem farblosem Zentrum, das von einem purpurnen Ringe umgeben ist (Fig. 1, a.). Die Begrenzung beider Gebiete ist scharf, wenn man den Versuch richtig ausführt.

Diese Erscheinung lässt sich nun nach WIJSMAN in folgender Weise deuten : Malzamy-lase stellt ein Gemisch von zwei Enzymen vor, welche mit verschiedener Geschwindigkeit in die Gelatine hineindiffundieren. Das Enzym, welches am schnellsten diffundiert, gewinnt einen Vorsprung vor dem anderen und der purpurne Ring gibt dasjenige Gebiet an, wo nur dieses Enzym auf die Stärke eingewirkt hat. Das Enzym hinterlässt dabei einen Stoff, der mit Jod eine purpurne Reaktion zeigt, wenigstens unter den bei dem Versuch herrschenden Bedingungen. Von dem anderen, langsamer diffundierenden Enzym wird dieser Stoff sodann zu einem Produkt abgebaut, das sich mit Jod nicht mehr färbt.

Dass sich im Ringe wirklich nur ein Enzym befindet, zeigt sich, wenn man aus einem Ringe, der nicht mit Jod behandelt worden ist, mit einem sterilen Messer ein kleines Stück heraus nimmt und dies nun wieder auf eine frische Stärke-Gelatine-Platte legt. Man beobachtet dann nach einigen Tagen und nach Behandlung mit Jod ein purpurnes Diffusionsfeld ohne farbloses Zentrum.

Die Diffusionsmethode lässt sich nun dazu verwenden eine Änderung in dem Mengenverhältnis der beiden Enzyme unter verschiedenen Bedingun-

gen anzuzeigen, vorausgesetzt, dass die Diffusion immer unter den gleichen Bedingungen verläuft. Nennt man das Enzym, welches den purpurnen Ring bildet  $\beta$ -Malzamyrase, das andere  $\alpha$ -Malzamyrase<sup>1)</sup>, so wird eine relative Verminderung oder Vermehrung der  $\beta$ -Malzamyrase eine Verschmälerung bzw. Breiterwerden des Ringes zur Folge haben.

Es konnten nun von WIJSMAN mit Hilfe seiner Methode folgende Tatsachen festgestellt werden.

1. Erhitzen von Malzextrakt auf 70° C. führt zu einem allmählichen Verschwinden des Ringes. Nach etwa 10 Min. gibt die Lösung nur noch ein farbloses Diffusionsfeld (Fig. 1, c.). Es ist also in dieser Weise möglich die  $\beta$ -Malzamyrase grösstenteils oder vielleicht vollständig aus der Mischung zu entfernen. Einen sicheren Beweis für die Einheitlichkeit des Praeparates gibt das Fehlen des purpurnen Ringes jedoch nicht.

2. Einwirkung schwacher Säuren, z.B. Milchsäure, ergibt eine Verbreiterung des Ringes; es wird also die  $\alpha$ -Malzamyrase von Säure schneller zerstört wie die  $\beta$ .

3. Wenn man Malzextrakt mit Aethylalkohol in verschiedenen Fraktionen ausfällt, die Niederschläge trocknet und diffundieren lässt, so zeigt sich, dass die ersten Fraktionen (welche also in verdünntem Alkohol ausflockten) nur ganz schmale Ringe geben, während die höheren Fraktionen recht breite Ringe entstehen lassen. Es ist also möglich durch fraktioniertes Fällen mit Alkohol eine teilweise Trennung der beiden Enzyme herbeizuführen.

4. Vielleicht die wichtigste Entdeckung WIJSMAN's ist die Lokalisierung der beiden Enzyme im Malzkorn.  $\alpha$ -Amylase und  $\beta$ -Amylase werden nicht in den gleichen Geweben angetroffen.  $\beta$ -Malzamyrase entsteht ausschliesslich im mehligem Endosperm,  $\alpha$ -Malzamyrase in der Aleuronschicht und im Zylinderepithel des Skutellums. Die  $\alpha$ -Amylase tritt zuerst in der Aleuronschicht auf, später im Keim; während der Keimung diffundiert sie ins Innere des Kornes und der Abbau der Stärke geschieht unter dem Einfluss der beiden Enzyme. Der ruhende Same enthält nur, oder doch fast nur  $\beta$ -Malzamyrase. Letztgenannte Tatsache ermöglicht die Herstellung eines

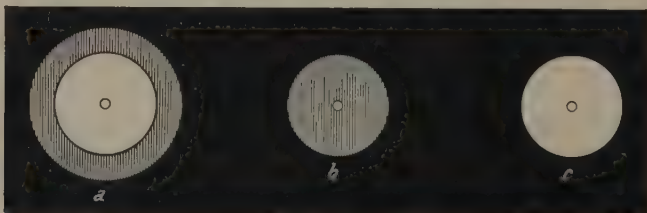


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Von WIJSMAN wurden die beiden Enzyme "Maltase" und "Dextrinase" genannt. Da aber diese Namen zu Missverständnissen Anlass geben können, so habe ich hier schon im voraus die heutige Nomenklatur eingeführt.

einheitlichen  $\beta$ -Malzamylyase-Praeparates, besonders wenn man nicht nur ungekeimte Gerste, sondern geschälte Gerste als Ausgangsprodukt wählt. Die Einheitlichkeit kann in diesem Falle mittels der Diffusionsmethode festgestellt werden: es soll nur ein purpurnes Feld erscheinen (Fig. 1, b.).

Die Arbeit von WIJSMAN, von der hier nur der für uns wichtige Teil kurz zusammengefasst wurde, ist von den vielen Forschern, die sich seit 1890 mit der Malzamylyase beschäftigt haben, nahezu unbeachtet geblieben. Es tauchen daher noch in der neuesten Literatur Probleme auf, die schon in der WIJSMANSchen Arbeit ihre Lösung fanden. So findet ERIK OHLSSON (1926 und 1930) den Unterschied der beiden Malzamylyasen lediglich in der verschiedenen Säure- und Hitzeempfindlichkeit, während dagegen K. SJÖBERG (1924) auf die Herkunft der Praeparate (gekeimte und ungekeimte Gerste) den Nachdruck legt, ohne aber dabei zu einer klaren Vorstellung zu kommen.

Überdies hat sich, vornehmlich auf Grund bestimmter Vorstellungen über die Konstitution der Stärke, die Meinung verbreitet, es würde nur eines der beiden Enzyme die eigentlichen Stärkemoleküle angreifen (Zuckerbildendes Enzym), das andere dagegen eine depolymerisierende Wirkung ausüben, bei der die Jodreaktion verschwindet (depolymerisierendes Enzym). Diese Anschauung ist von mehreren Seiten, besonders von R. KUHN (1925) bestritten worden. Die WIJSMANSche Vorstellung ist damit aber durchaus nicht widerlegt, denn schon WIJSMAN legt den Nachdruck darauf, dass beide Enzyme Anlass zum Auftreten eines reduzierenden Vermögens geben.

Eine besonders grosse Schwierigkeit beim Studium der Amylasen bildet weiter die nur ungenügend bekannte Natur des Substrates. Von den meisten Forschern wird heut zu Tage wohl angenommen, dass die Stärke aus wenigstens zwei Komponenten besteht, „Amylose“ und „Amylopektin“. Über die Frage, ob es sich hier um Unterschiede in der chemischen Struktur, oder aber um verschiedene Polymerisations- bzw. Dispersitätsgrade handelt, gehen die Meinungen auseinander.

Nachdem nun eine Wiederholung der WIJSMANSchen Versuche zur vollkommenen Bestätigung seiner Befunde geführt hatte, schien es uns der Mühe wert, die auf Grund seiner Vorschriften hergestellte Amylasepraeparate, in einer zeitgemässen Weise auf ihre Einheitlichkeit und Wirkung zu untersuchen.

Im folgenden soll eine kurze Beschreibung der wichtigsten Versuche samt Diskussion der erhaltenen Resultate gegeben werden; genauere Ausführungen werden später folgen.

## I.

### Herstellung der Amylasepraeparate.

Helles Malz (bezogen von der „N.V. Exportmouterij Nederland“ zu Wageningen) diente als Ausgangsprodukt zur Anfertigung eines Trocken-

praeparates von  $\alpha$ -Malzamyrase. Die Herstellung geschah teils nach WIJSMAN, teils nach der Vorschrift von SHERMAN und SCHLESINGER (1913). Das Malz wurde in einer Handmühle gemahlen und mit der 3-fachen Menge Wasser, welches pro Liter etwa  $\frac{1}{2}$  gr.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  enthielt, während 2—3 Stunden unter fortwährendem Rühren und bei nicht zu hoher Temperatur ( $10^\circ$ — $15^\circ$  C.) extrahiert, sodann die Masse durch ein Käsetuch gepresst und die stark trübe Flüssigkeit an der Nutsche filtriert. Das Filtrat wurde mit soviel gekühltem, 96 %-igem Äthylalkohol versetzt, bis die Konzentration der Mischung 60 % betrug, und der entstandene Niederschlag, nach dem Absetzen, durch ein gehärtetes Filter filtriert. Der Niederschlag wurde vom Filter entfernt und sofort im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet, das Filtrat von neuem mit Alkohol versetzt, bis eine Konzentration von 80 % erreicht war. Dabei entstand wieder eine Ausflockung, welche ebenfalls filtriert und getrocknet wurde. Bei der Diffusion in Stärkehaltiger Gelatine gab die zweite Fraktion einen breiten purpurnen Ring, die erste dagegen nur einen ganz schmalen. Diese wurde nun in destilliertem Wasser gelöst, die Lösung im Wasserbad auf  $70^\circ$  C. erhitzt und während 15 Min. auf dieser Temperatur gehalten, darauf schnell gekühlt und filtriert, und aus dem Filtrat die  $\alpha$ -Malzamyrase in der beschriebenen Weise mit Alkohol bis 60 % gefällt und getrocknet. Sie gibt jetzt nur noch ein farbloses Diffusionsfeld.

Ein Praeparat von  $\beta$ -Malzamyrase wurde hergestellt aus geschälter Gerste, so wie sie im Kleinhandel zu bekommen ist. Um möglicherweise vorhandene kleine Mengen  $\alpha$ -Amylase zu entfernen, wurde sie, nachdem sie gemahlen worden war, mit 50 %-igem Alkohol während 2 Stunden extrahiert, die Masse filtriert und aus dem mit Alkohol bis 80 % versetzten Filtrat in der beschriebenen Weise das Trockenpraeparat hergestellt. Zur weiteren Reinigung wurde dieses dann abermals in 50 %-igem Alkohol gelöst, filtriert und gefällt mit Alkohol bis 80 %.

Beide Praeparate wurden im Mörser gepulvert und längere Zeit im Vakuum-Exsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

Die vollkommen trockenen Pulver sind sodann in kleinen, braunen Flaschen in den gewöhnlichen Exsikkator gestellt und dort aufbewahrt worden, es haben sich dabei im Laufe vieler Monate ihre Eigenschaften (Farbe, Geruch, Aktivität) nicht merklich geändert. Sie sind frei von Maltase und ihre Eigenreduktion ist so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Ihre Lösungen wurden, nach Zugabe von etwas Thymol, im Kühlschrank aufbewahrt. Für jeden Versuch oder zusammengehörige Versuchs-Serie ist eine frische Enzymlösung hergestellt worden.

## II.

### Nomenklatur der beiden Enzyme.

Wie RICHARD KUHN (1925) in seiner Arbeit über den Wirkungsmechanismus der Amylasen dargelegt hat, lassen sich die Amylasen in zwei Grup-



pen einteilen:  $\alpha$ -Amylasen und  $\beta$ -Amylasen, je nachdem sie die Maltose in der Form von  $\alpha$ -Maltose oder  $\beta$ -Maltose in Freiheit setzen. Aus den neuesten Untersuchungen von E. OHLSSON (1930), dem es schon früher (1926) gelungen war, die beiden Malzenzyme nahezu vollständig zu trennen, geht hervor, dass eines der beiden Enzyme, von ihm „Saccharogenamylase“ genannt, zu den  $\beta$ -Amylasen, das andere, „Dextrinogenamylase“, zu den  $\alpha$ -Amylasen zu rechnen ist. Da es sich nun im Laufe meiner Arbeit gezeigt hat, dass die „Dextrinogenamylase“, falls sie nur in genügender Konzentration anwesend ist, zu einer sehr schnellen und bedeutenden Zuckerbildung Anlass geben kann, so ist die OHLSSONSche Nomenklatur als weniger zweckmässig zu betrachten. Die Namen  $\alpha$ -Malzamyase und  $\beta$ -Malzamyase bilden unserer Meinung nach die einfachste und am meisten zweckentsprechende Bezeichnung der beide Enzyme.

### III.

#### Das Substrat.

Für die Mehrzahl der Versuche ist als Substrat nur lösliche Stärke verwendet worden und zwar ein Praeparat, dass nach einer etwas modifizierten LINTNERSchen Methode, aus Kartoffelstärke der „Pharmaceutische Groothandel, Utrecht“, hergestellt wurde. Schon WIJSMAN beobachtete, dass man ein um so löslicheres Produkt bekommt, je länger man die Stärke bei Zimmertemperatur mit  $7\frac{1}{2}$  %-iger Salzsäure behandelt. Wesentlich ist dabei, dass man die Säure jeden zweiten Tag durch frische ersetzt. Man bekommt dann ein bis etwa zum zwölften Tage immer besser löslich werdendes Produkt, *ohne dass sich dabei die (geringe) Eigenreduktion merklich erhöht*. Das Verfahren beruht also entweder auf einer „Depolymerisierung“ oder auf einer Reinigung der Stärke. Da nach der heutigen Ansicht über den Bau der hochpolymeren Verbindungen und namentlich nach den schönen Untersuchungen von HAWORTH über das Inulin, eine „Depolymerisierung“ ohne Erhöhung des reduzierenden Vermögens nicht erwartet werden kann, so bleibt nur die zweite Möglichkeit übrig: es werden von der verdünnten Säure diejenige Stoffe entfernt, welche die Kleisterbildung verursachen. Ich habe es daher nicht für notwendig gehalten „Amylose“ und „Amylopektin“ herzustellen, um so weniger als man bei der Wahl einer von den verschiedenen Bereitungsweisen ziemlich Willkürlich verfahren müsste.<sup>1)</sup>

Die Stärke wurde, nachdem sie von Säure durch wiederholtes Waschen mit dest. Wasser und Alkohol befreit war, mit Aether und schliesslich im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ihre 2 %-ige Lösung (bestimmt durch Hydrolyse mit Salzsäure und Titration der dabei entstandene Glucose) bildet, wenigstens kurz nach der Herstellung, eine nahezu wasserhelle Flüssigkeit. Sie wurde nach Zugabe einer kleinen

<sup>1)</sup> Es wird auf diese Sachen später ausführlicher eingegangen werden.



Menge Thymol bei Zimmertemperatur aufbewahrt und hielt sich mehrere Wochen lang ohne merkliche Änderung ihrer Eigenschaften zu zeigen.

#### IV.

##### Die Methode der Aktivitätsbestimmung.

Bis jetzt wurden bei den Untersuchungen über die zwei Komponenten der Malzamylase immer zwei verschiedene Methoden angewandt: die Jodmethode zur Messung der Aktivität des sog. „Dextrinbildenden“ oder „Stärkelösenden“ Enzyms und die Zuckerbestimmungsmethode mit der man nur die Wirkung des sog. „Zuckerbildenden“ Enzyms zu messen glaubte. Dieses Verfahren hat natürlich sein Beschränkung. Dazu hat die Jodmethode an und für sich den Nachteil, dass sie sich nur zu vergleichenden Versuchen, z.B. zur Bestimmung einer  $p_H$ -Kurve, eignet. Es war daher von vornherein meine Absicht diese Methode, wenn möglich, vollständig zu umgehen. Das Verhalten der  $\beta$ -Malzamylase setzte mich dazu instande, wie im folgenden erörtert werden wird..

Die Wirkungsweise der beiden Amylasen wurde also untersucht mittels der Zuckerbestimmungsmethode nach SCHOORL (1912). Für jeden Versuch werden dabei 20 ccm. frisch hergestellte FEHLINGSche Lösung verwendet. Dazu gibt man die Zucker enthaltende Flüssigkeit, setzt, wenn nötig, dest. Wasser bis 50 ccm. zu, siedet genau zwei Minuten, kühlt und bestimmt die Menge des nichtreduzierten Kupferoxyds durch Titration mit 0.1 N. Natriumthiosulfat. Eine genauere Beschreibung der Methode kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

Alle Reaktionen fanden bei einer Temperatur von 40° C. statt. Die Reaktionskolben befanden sich in einem, mit Rührer versehenen, Wasserbad-Thermostaten, das von einem Tetrachloraethan-Regulator auf konstanter Temperatur gehalten wurde (Schwankungen innerhalb  $\pm 0.02^\circ$ ). Da die Versuche meistens auf Reaktionsgeschwindigkeits-Bestimmungen herausliefen, so wurde die dabei übliche Technik angewandt. Das Reaktionsgemisch ohne Enzym und die Enzymlösung wurden gesondert in den Thermostaten gehängt, bis sie die Temperatur des Wassers angenommen hatten, was nach etwa 20 Min. der Fall war, sodann wurde zu einem genau bekannten Zeitpunkte die benötigte Menge Enzymlösung zugesetzt. Mit einer trockenen Pipette wurde nach einer bestimmten Zeit eine Probe aus dem Kolben herausgenommen und zu der FEHLINGSchen Lösung gegeben, darauf unmittelbar der Zucker bestimmt.

#### V.

##### Abhängigkeit der Wirkung von der H-Ionen-Konzentration.

Als Puffergemisch wurde Zitratmischung gewählt. Aus einer 0.1 N. sec. Na-Zitratlösung lässt sich durch Zusatz von 0.1 N. HCl oder 0.1 N.

NaOH bequem eine ganze Reihe Pufferlösungen herstellen. Die Bestimmung der Acidität geschah kolorimetrisch und zwar mit dem Doppelkeil-Kolorimeter nach BJERRUM-ARRHENIUS, das auch die Messung der  $H^+$ -Konzentration von trüben Flüssigkeiten mit ziemlich grosser Genauigkeit gestattet. Die abgelesenen Werte wurden immer auf 0.05 abgerundet.

### A. $\beta$ -Malzamylyase.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der  $\beta$ -Malzamylyase wurde bei 14 verschiedene  $H^+$ -Konzentrationen zwischen  $p_H$  3.6 und  $p_H$  8.2 bestimmt. Das Reaktionsgemisch hatte dabei die folgende Zusammensetzung :

50 ccm. 2 %-ige Stärkelösung.

25 ccm. 0.1 N. Zitratgemisch.

10 ccm. Enzymlösung 1/1000.

15 ccm. dest. Wasser.

Jede Stunde oder anderthalb Stunden erfolgte eine Zuckerbestimmung. Bestimmungsprobe : 10 ccm.

Die Tabellen sollen, des beschränkten Raumes wegen, später veröffentlicht werden. Das Resultat ist aus der Fig. 2 ersichtlich.

Um die  $p_H$ -Kurven der beiden Enzyme miteinander vergleichen zu können, wurde die grösste Menge Maltose, die sich in der ersten Stunde der Reaktion bildete, willkürlich gleich 100 gesetzt und die übrigen Werte des gleichen Versuches in Proz. dieses Bezugswertes ausgedrückt. Zwischen  $p_H$  4.55 und  $p_H$  5.15 zeigt die  $\beta$ -Malzamylyase ihre höchste Aktivität.

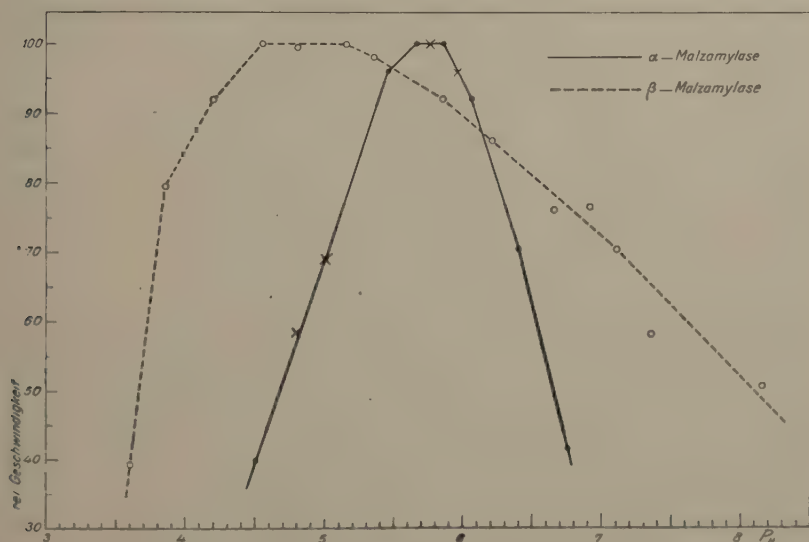


Fig. 2.

## B. $\alpha$ -Malzamyrase.

Lässt man verschiedene Mengen  $\beta$ -Malzamyrase längere Zeit auf lösliche Stärke einwirken, so zeigt sich, dass die Menge der dabei gebildeten Maltose niemals über 64 % des theoretisch möglichen Wertes aussteigt. Das Restprodukt, von WIJSMAN wegen seiner purpurnen Jodreaktion „Erythro-Granulose“ genannt, lässt sich durch Ausfällen mit Alkohol gewinnen. Seine Eigenschaften werden im folgenden ausführlicher besprochen, hier sei nur erwähnt, dass es keine Eigenreduktion besitzt und mit der  $\beta$ -Amylase nur eine ganz geringe Wirkung zeigt. Dagegen wird es von der  $\alpha$ -Malzamyrase unter Bildung eines reduzierenden Vermögens angegriffen.

Der Umstand nun, dass ich so über zwei Substrate verfügte, von denen das eine — die lösliche Stärke — von den beiden Enzymen, das andere — die „Erythro-Granulose“ — dagegen nur von der  $\alpha$ -Amylase verzuckert wird, machte es mir möglich, die Einheitlichkeit meines  $\alpha$ -Malzamyrasepräparates zu beweisen.

Es wurde zuerst die  $p_H$ -Kurve des  $\alpha$ -Enzyms bestimmt und zwar mit „Erythro-Granulose“ als Substrat. Das Reaktionsgemisch hatte folgende Zusammensetzung :

50 ccm. 1 %-ige „Erythr.Gr.“-Lösung.

25 ccm. 0.1 N. Zitratgemisch.

5 ccm. Enzymlösung 1/3000.

20 ccm. dest. Wasser.

Bestimmungsprobe : 25 ccm. Das in 45 Min. gebildete reduzierende Vermögen, berechnet als Maltose, diente zum Aufsetzen der  $p_H$ -Kurve. Auch hier wurde die grösste Menge gleich 100 gesetzt und die übrigen Werte darauf bezogen. In der Fig. 2 geben die Punkte die einzelnen Versuche an, welche mit „Erythro-Granulose“ als Substrat ausgeführt wurden. Optimalgebiet zwischen  $p_H$  5,65 und  $p_H$  5,85. Es geht weiter aus der Fig. hervor, dass im Optimalgebiet der  $\beta$ -Malzamyrase, die  $\alpha$ -Malzamyrase eine geringere Wirkung zeigt. Sollte deshalb das  $\alpha$ -Amylasepräparat eine gewisse Menge  $\beta$ -Amylase enthalten, so müsste das beim Gebrauch von löslicher Stärke als Substrat deutlich hervortreten und zwar durch eine Abweichung im Optimalgebiet der  $\beta$ -Amylase von der mit „Erythr.Gr.“ bestimmten Kurve. Eine derartige Abweichung habe ich aber nicht feststellen können. Es wurden in der gleichen Weise wie mit „Erythr. Gr.“ vier Versuche mit 0.5 % löslicher Stärke als Substrat ausgeführt, die bei  $p_H$  5,75 gebildete Menge Maltose gleich 100 gesetzt und die übrigen Mengen darauf bezogen. Die so errechneten Werte, in der Figur durch Kreuzchen angegeben, liegen genau auf der mit „Erythr.-Gr.“ bestimmten Kurve.

Es sei noch bemerkt, dass die von mir bestimmten  $p_H$ -Kurven sehr gut mit den von E. OHLSSON auf einem ganz anderen Wege bestimmten Kurven übereinstimmen.

## VI.

**Einfluss von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Maltose auf die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Enzyme.**

Aus der schon genannten Arbeit von RICHARD KUHN geht hervor, dass im allgemeinen die Reaktion einer Amylase am stärksten von derjenigen Maltoseform gehemmt wird, zu deren Entstehung sie selbst Anlass gibt. Tatsächlich zeigt sich, dass die  $\alpha$ -Malzamyase am stärksten von  $\alpha$ - $\beta$  Maltose (der sog. Gleichgewichtsmischung), die  $\beta$ -Malzamyase dagegen von  $\beta$ -Maltose (frisch hergestellte Lösung) gehemmt wird, wenn auch die Unterschiede gering sind. Verwendet wurde „Maltose Kahlbaum“. Die Versuche mit  $\beta$ -Amylase wurden bei  $p_H$  5,00, die mit  $\alpha$ -Amylase bei  $p_H$  5,75 ausgeführt. Temperatur 40° C.

 *$\alpha$ -Malzamyase.*

Ohne Maltosezusatz wurde in 15 Min. 29,7 mgr. Maltose gebildet.

Mit 0,4 %  $\alpha$ - $\beta$  Maltose wurde in 15 Min. 26,4 mgr. Maltose dazugebildet.

Mit 0,4 %  $\beta$  Maltose wurde in 15 Min. 28,0 mgr. Maltose dazugebildet.

Hemmung durch  $\alpha$ - $\beta$  : 3,3.

Hemmung durch  $\beta$  : 1,7.

 *$\beta$ -Malzamyase.*

Ohne Maltosezusatz in 2½ Stunden 46,9 mgr. Maltose gebildet.

Mit 0,6 %  $\alpha$ - $\beta$ -Maltose in 2½ Stunden 44,1 mgr. Maltose dazugebildet.

Mit 0,6 %  $\beta$ -Maltose in 2½ Stunden 43,4 mgr. Maltose dazugebildet.

Hemmung durch  $\alpha$ - $\beta$  : 2,8.

Hemmung durch  $\beta$  : 3,5.

Das Resultat schliesst sich also gut an die polarimetrischen Messungen OHLSSONS. Eine Wiederholung der Versuche unter etwas anderen Bedingungen führte zu dem gleichen Ergebnis.

## VII.

**Einfluss der Enzymkonzentration.**

Fig. 3 gibt die Wirkung zunehmender Mengen  $\beta$ -Malzamyase auf 1 % lösliche Stärke bei  $p_H$  5,00 und 40° C. wieder. Bestimmungsprobe : 10 ccm. Die Zahlen bei den Kurven geben die Enzymmengen an, 1 bedeutet dabei, dass 100 ccm. Reaktionsgemisch 5 ccm. Enzymlösung 1/1000 erhielten. Wie ersichtlich, führt jeder Versuch nach kürzerer oder längerer Zeit zu dem Resultat, dass nur 64 % der theoretisch möglichen Menge Maltose gebildet werden. Die Jodreaktion verschwindet dabei nicht. Das Restprodukt, die „Erythro-Granulose“, ist, wie schon im vorhergehenden bemerkt wurde, durch ausfällen mit Alkohol aus der Lösung zu entfernen, durch wiederholte

Fällung lässt sie sich vollständig von Maltose befreien. Sie löst sich in Wasser zu einer ziemlich stark opaleszierenden Flüssigkeit, jedoch ohne Kleister zu bilden, besitzt keine Eigenreduktion und gibt eine blaue oder purpurne Jodreaktion, abhängig von den relativen Jodmengen, welche zugesetzt werden.

Die Wirkungsweise der  $\alpha$ -Malzamyase zeigt sich, wie aus der Fig. 4 erhellt, ganz verschieden von der der  $\beta$ -Malzamyase. Auch hier werden

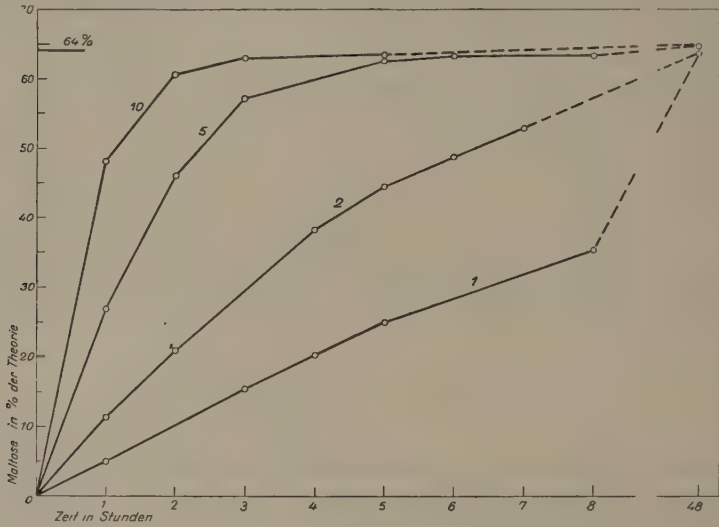


Fig. 3.

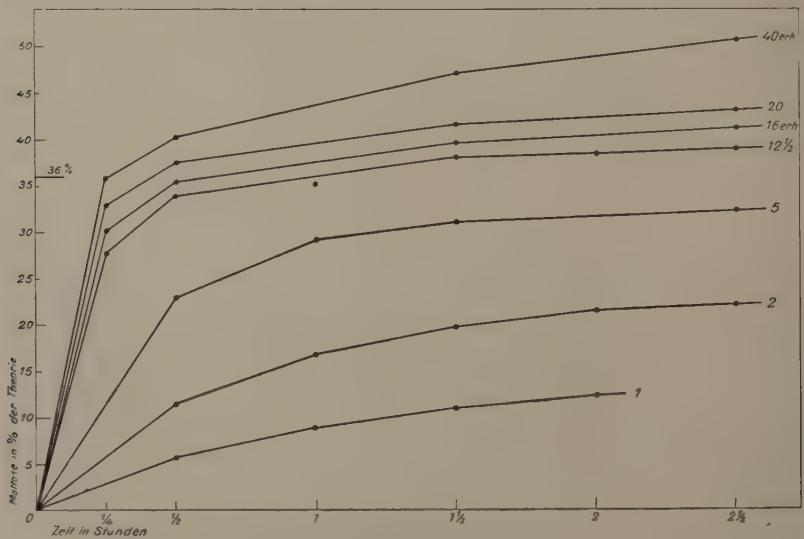


Fig. 4.

Beschreibung der Figuren im Text.



von den Zahlen die Enzymmengen angegeben, 1 bedeutet in diesem Falle, dass sich 5 ccm Enzymlösung 1/3000 in 200 ccm Reaktionsgemisch befanden. Sämtliche Versuche wurden bei  $p_H$  5,75 ausgeführt.

Hier möchte ich bemerken, dass bei der Wirkung der  $\alpha$ -Malzamyase die Jodreaktion ziemlich bald verschwindet, immer aber *nur, nachdem sich eine bestimmte Menge Zucker gebildet hat.*

Mit den Enzymmengen 1, 2 und 5 ist, ebenso wie bei der  $\beta$ -Malzamyase, die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion der zugesetzten Enzymmenge nahezu proportional. Bei der  $\alpha$ -Amylase tritt aber bald eine starke Hemmung auf. Überdies kommt beim Erhöhen der Enzymmenge keine scharfe Abbaugrenze zum Vorschein. Jedoch stellt sich heraus, dass es ausserordentlich schwierig ist, die Maltosebildung über 36 % der theoretisch möglichen Menge hinaus gehen zu lassen. Um zu sehen, ob vielleicht doch eine ganz geringe Verunreinigung des Praeparates mit  $\beta$ -Amylase die Verwischung der Abbaugrenze verursachte, habe ich eine ziemlich konzentrierte Lösung während 15 Min. auf 70° C. erhitzt. Mit dieser, frisch erhitzten Lösung sind die Kurven „16 erh.“ und „40 erh.“ bestimmt worden, sie schliessen sich den anderen Kurven gut an, wenigstens während der ersten Stunden der Reaktion. Setzt man aber die Reaktion längere Zeit fort so zeigt sich ein Unterschied. Während mit der nicht erhitzten Enzymmenge 20 nach 2—3 Stunden kaum eine weitere Verzuckerung mehr stattfindet, geht dagegen mit den erhitzten Mengen die Reaktion weiter, und zwar wurde nach 36 Stunden mit der Menge „16 erh.“ eine Maltosebildung von 57 %, mit der Menge „40 erh.“ sogar eine von 75 % des theoretisch möglichen Wertes beobachtet. Betrachtet man den Reaktionsverlauf mit der letztgenannten Enzymmenge als typisch für die Wirkungsweise der  $\alpha$ -Malzamyase, so kann man daraus den Schluss ziehen, dass ca. 36 % der theor. Menge Maltose mit grosser Geschwindigkeit gebildet werden, während die weitere Verzuckerung viel langsamer erfolgt.

## VIII.

### Die beiden Komponenten der Stärke und ihr Verhältnis zum Glycogen.

Aus der spez. Drehung der beiden Glucoseformen (für  $\alpha$ -Glucose +109,6 und für  $\beta$ -Glucose +20,5) und aus der spez. Drehung ihrer Gleichgewichtsmischung (+52,3) lässt sich errechnen, dass sich in einer Lösung von Glucose nach Ablauf der Mutarotation 64 %  $\beta$ -Glucose neben 36 %  $\alpha$ -Glucose befinden. Desgleichen wurde von HUDSON und YANOWSKY (1917) gezeigt, dass eine Gleichgewichtslösung von Maltose 64 %  $\beta$ -Maltose neben 36 % von der  $\alpha$ -Form enthält.

Diese Befunde und die Ergebnisse der eben beschriebenen Versuche mit den beiden Malzamyasen, führten mich nun zu der Überzeugung, *dass die Stärke, wenigstens in der Lösung, eine Gleichgewichtsmischung vorstellt von zwei Komponenten verschiedener chemischen Konstitution, welche ich*

vorläufig  $\alpha$ -Stärke und  $\beta$ -Stärke nennen möchte.<sup>1)</sup> Die Mischung enthält 64 %  $\beta$ -Stärke neben 36 %  $\alpha$ -Stärke. Die  $\alpha$ -Stärke wird nur von den  $\alpha$ -Amylasen angegriffen, dabei bildet sich  $\alpha$ -Maltose; die  $\beta$ -Stärke wird nur unter den Einfluss der  $\beta$ -Amylase verzuckert, dabei entsteht  $\beta$ -Maltose. Das Restprodukt, das man durch Einwirkung der  $\beta$ -Amylase auf lösliche Stärke bekommt, ist nahezu einheitliche  $\alpha$ -Stärke. Diese setzt sich unter den bei den Versuchen herrschenden Umstände nur ganz langsam oder wenigstens nur zu einem geringen Teile in die  $\beta$ -Stärke um. Sie ist überdies als der Träger der Jodreaktion zu betrachten. Die  $\beta$ -Stärke dagegen erleidet unter den gleichen Bedingungen augenscheinlich eine merkliche Umsetzung in die  $\alpha$ -Form.

Diese Vorstellung, auf die an dieser Stelle nicht ausführlicher eingegangen werden kann, lässt sich nun in folgender Weise erweitern.

Pankreas-Amylase und Aspergillus-Amylase („Takadiastase“) sind nach KUHN  $\alpha$ -Amylasen, Malzamyase dagegen ist, wie hier gezeigt wurde, eine Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylase. Da nun die Amylasen nicht nur hydrolysierend wirken, sondern natürlich auch an der Synthese der Polysaccharide beteiligt sind, liegt es auf der Hand, anzunehmen, dass im Tierkörper und in den Pilzen nur  $\alpha$ -Stärke gebildet werden kann, und da weiter diese  $\alpha$ -Stärke nur schwierig in die  $\beta$ -Form übergeht, so können wir im Tierkörper und in den Pilzen *statt der gewöhnlichen Stärke die  $\alpha$ -Stärke erwarten; diese ist das Glycogen.*

Wenn also meine Vorstellung richtig ist, so soll sich das Glycogen den beiden Malzenzymen gegenüber so wie die „Erythro-Granulose“ verhalten, nicht aber wie die lösliche Stärke. Dies ist nun tatsächlich der Fall, wie aus der Fig. 5 hervorgeht.

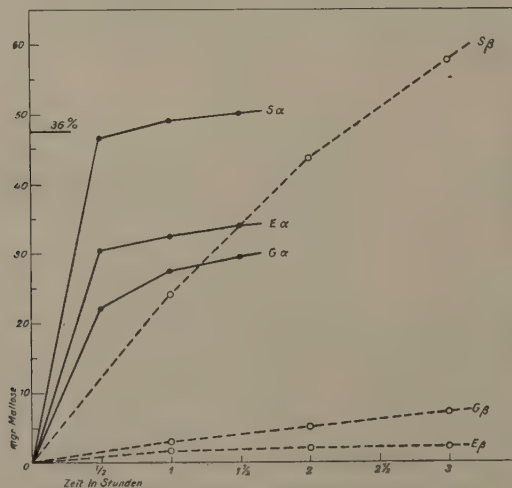


Fig. 5.

<sup>1)</sup> Es soll damit durchaus nicht angedeutet werden, dass die  $\alpha$ -Stärke nur  $\alpha$ -Glucosidische, die  $\beta$ -Stärke nur  $\beta$ -Glucosidische Bindungen enthält.

Die mit *Sa*, *Ea*, und *Ga* bezeichneten Kurven stellen die Wirkung gleicher Mengen  $\alpha$ -Malzamylase bei pH 5,75 auf eine 0,5 %-ige Lösung von löslicher Stärke bzw. „Erythro-Granulose“ und Glycogen („Glycogen puriss. Merck“) vor. Die starke Hemmung, welche die  $\alpha$ -Malzamylase bei der Wirkung auf „Erythro-Gr.“ erfährt, tritt auch bei der Wirkung auf Glycogen hervor. Es verschwindet in beiden Fälle die Jodreaktion.

Die Kurven  $S\beta$ ,  $E\beta$  und  $G\beta$  geben die Wirkung gleicher Mengen  $\beta$ -Malzamylase bei  $p_H$  5,10, ebenfalls auf eine 0,5 %-ige Lösung der genannten Stoffe an. Bei diesem Versuch tritt der grosse Unterschied zwischen Stärke und Glycogen und die Übereinstimmung zwischen Glycogen und „Erythro-Granulose“ ganz deutlich hervor. Glycogen ist kein geeignetes Substrat für die  $\beta$ -Amylase, es besitzt also  $\alpha$ -Struktur, ebenso wie die „Erythro-Granulose“. Auch beim lösen in Wasser verhalten sich beide Stoffe vollkommen ähnlich. Es zeigte sich weiter, dass beim Gebrauch von Glycogen als Substrat keine Verschiebung des pH-Optimums der  $\alpha$ -Malzamylase stattfindet.

Diese Publikation gibt nur eine vorläufige Übersicht, es sollen noch weitere Versuche angestellt werden.

#### LITERATURVERZEICHNIS.

- C. J. LINTNER (1886), Studien über Diastase.  
J. f. Pr. Chem. N. F. 34, 378.
- H. P. WIJSMAN (1889), De Diastase beschouwd als mengsel van maltase en dextrinase.  
Diss. Amsterdam. (vergr.)
- (1890), La Diastase, considérée comme un mélange de maltase et de dextrinase.  
Rec. Trav. Chim. d. P. B. 9, 1.
- N. SCHOORL (1912), Het reduceerend vermogen van suikers.  
Chem. Weekbl. 9, 678.
- (1930), Chemisch Jaarboekje der Ned. Chem. Ver. S. 107. D. B. Centen. Amsterdam.
- H. C. SHERMAN and M. D. SCHLESINGER (1913), Experiments upon the purification of the amylase of malt.  
Journ. Am. Chem. Soc. 35, 1617.
- C. S. HUDSON and E. YANOWSKY (1917), Indirect measurements of the rotatory powers of some alpha and beta forms of the sugars by means of solubility.  
Journ. Am. Chem. Soc. 39, 1027.
- K. SJÖBERG und E. ERIKSON (1924), Ueber Amylase.  
Zts. Physiol. Chem. 139, 118.
- RICHARD KUHN (1925), Der Wirkungsmechanismus der Amylasen; ein Beitrag zum Konfigurationsproblem der Stärke. Ann. 443, 1.
- ERIK OHLSSON (1926), On the two components of malt diastase.  
C. r. du Lab. Carlsberg, Vol. 16, N<sup>o</sup>. 7, p. 1.
- (1930), Ueber die beiden Komponenten der Malzdiastase, besonders mit Rücksicht auf die Mutarotation der bei der Hydrolyse der Stärke gebildeten Produkte.
- W. N. HAWORTH (1928), The Constitution of Sugars.  
E. ARNOLD & C<sup>o</sup>., London.

Utrecht, Juni 1931.

Botanisch Laboratorium.

**Botany.** — *An automatic micro compensation-calorimeter.* By L. ALGERA.  
(Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE.)

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

Although it has long been known that plants, like animals, give up, during the vital processes, part of their energy in the form of heat to their environment, very few accurate measurements of this have as yet been made. The reason for this is the lack of a good method, this being due principally to the fact that the amount of heat produced by plants is as a rule much smaller than that produced by animals, so that an exact determination is attended with much greater difficulty. Another condition requisite for a good method and which is difficult to fulfil is the possibility of a long duration of the test. Until this is attained it will be impossible to form a complete idea of the course of this yielding-up of heat. In most of the existing methods the duration of the test is rather limited, so that only a fragmentary impression of the production of heat is obtained.

In order to satisfy both of the requisite conditions, a calorimeter was constructed which accurately measures even a very slight production of heat, and which at the same time performs the measurement entirely automatically <sup>1)</sup>. This calorimeter was found to be very suitable for following the course of the production of heat in the case of *Aspergillus niger*, which plant was chosen for the experiment, from the germination of the spores to any desired stage.

The principle on which the method is based is that of compensation of the heat developed by an equal amount of generated cold. For this purpose there is in the culture vessel, in addition to the heat producing object, a source of cold. This source of cold is a thin tube filled with distilled water, through which dry air can be pumped. During the evaporation which then takes place the requisite cold is generated. As soon as the temperature of the culture vessel rises, in consequence of the giving-up of heat by the organism, the pump is automatically set in action and pumps the dry air through the water. As soon as the temperature of the culture vessel has fallen, as a result of this, to just below the original temperature, the pump is automatically stopped. Owing to the uninterrupted production of heat by the organism, the temperature again rises, the pump is again started, and so on. If care is taken to secure accurate compensation, then the amount of heat produced is equal to the cold generated. This latter

---

<sup>1)</sup> I am very grateful to Prof. Dr. F. ZERNIKE and Drs. T. DIJKSTERHUIS for their assistance in matters of physics, and I am also greatly indebted to JAC. VEENHOFF for the manner in which he prepared various parts of the apparatus.



corresponds to a certain amount of evaporated water. The water evaporated is determined, at a given temperature, by the volume of air pumped through, and this in turn by the number of strokes of the pump. If, therefore, the number of calories to which one stroke of the pump corresponds is known, it is a very simple matter to calculate the heat generated from the number of strokes required for compensation.

Now that the working has been explained in a few words, a more detailed description, based on a diagrammatic figure, may be given. The following points will be discussed in the order indicated :

- A. The culture vessel.
- B. The device for automatic compensation of the heat developed.
- C. The determination and registration of the amount of such heat.
- D. The accuracy of measurement.
- E. Advantages and possibilities of the calorimeter.

#### *A. The Culture Vessel.*

This is a cylindrical, thin-walled copper vessel (C) of about 300 cubic centimetres content, closed by means of a lid. As already stated, it contains both the source of cold and that of heat. The source of cold (the evaporator) is a thin brass tube *E*, consisting of an upper, wide cylinder connected with a lower, much narrower one, and which at the beginning of the test is almost entirely filled with distilled water. The tubes *TI* and *TO* serve to convey the dry air to and from the evaporator respectively. The air, in passing through the water, becomes saturated with water vapour, thus generating the cold required for compensation. As a result of the widening of the evaporator, the level of the liquid falls only to a very slight extent through the evaporation of the water.

Both the above-mentioned tubes also serve as supports for the evaporator in the culture vessel. This in turn supports the boxes in which the objects grow. These boxes are cylindrical in shape, and have a hole pierced through the centre. This makes it possible to push them over the narrow part of the evaporator; the walls of the perforation close so firmly round the evaporator that the boxes cannot slip downward. This method of setting up was chosen with a view to obtaining as good an exchange of heat between the sources of heat and cold as possible. The differences of temperature are very quickly exchanged by way of the metal walls of the boxes and the evaporator, so that the inertia of the apparatus is restricted to a minimum. In order to increase this exchange there are also a couple of brass strips (not shown in the fig.) running from the wide part of the evaporator down the outside walls of the boxes. The breadth of each of these strips is one fourth of the external circumference of the boxes, so that the objects can absorb enough oxygen from the surrounding air and can give up carbonic acid. In order to determine not only the heat but also the gas metabolism, the air in the culture vessel forms part of a closed circuit, from which the carbonic acid formed is removed by



means of baryta water, the oxygen absorbed being replaced by fresh oxygen. This point is, however, not dealt with in this communication, so that the circuit is not included in the figure.

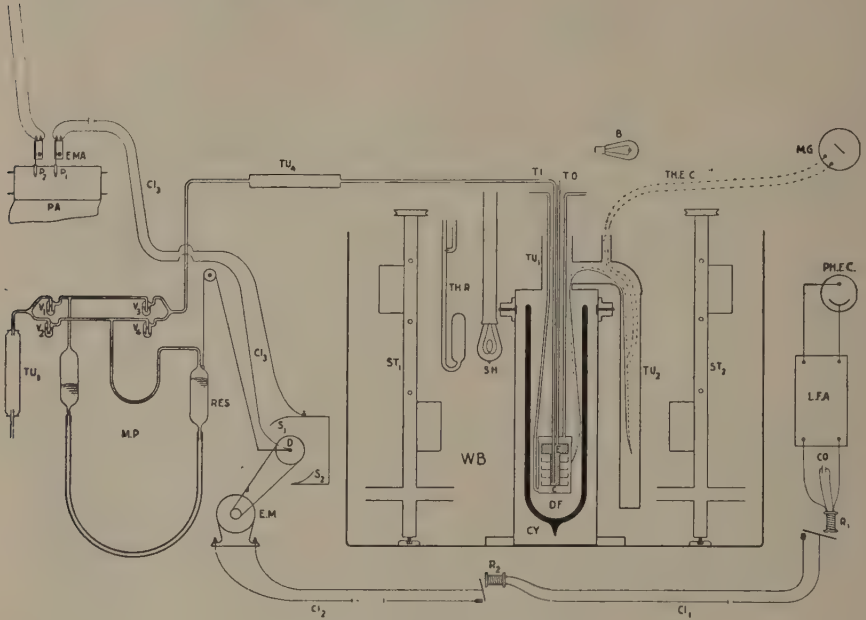


DIAGRAM OF THE CALORIMETER.

*B* = bulb; *C* = culture vessel; *CI*<sub>1</sub>, *CI*<sub>2</sub>, *CI*<sub>3</sub> = electric circuits; *CO* = condenser; *CY* = cylinder for Dewar flask; *D* = disc; *D.F.* = Dewar flask; *E* = evaporator; *E.M.* = electromotor; *E.M.A.* = electromagnet; *L.F.A.* = low frequency amplifier; *M.G.* = mirror galvanometer; *M.P.* = mercury pump; *P*<sub>1</sub>, *P*<sub>2</sub> = pens; *PA* = paper; *P.H.E.C.* = photo-electric cell; *R*<sub>1</sub>, *R*<sub>2</sub> = relays; *RES.* = reservoir; *S*<sub>1</sub>, *S*<sub>2</sub> = springs; *S.H.* = source of heat; *ST*<sub>1</sub>, *ST*<sub>2</sub> = stirrer; *T.H.E.C.* = thermo-electric circuit; *T.H.R.* = thermoregulator; *TI* = inlet tube; *TO* = outlet tube; *TU*<sub>1</sub> = tube; *TU*<sub>2</sub> = tube with paraffin oil; *TU*<sub>3</sub>, *TU*<sub>4</sub> = tubes with *P*<sub>2</sub>*O*<sub>5</sub>; *V*<sub>1</sub>, *V*<sub>2</sub>, *V*<sub>3</sub>, *V*<sub>4</sub> = valves; *W.B.* = water bath.

In order to reduce the exchange of heat with the environment to the smallest possible amount, the culture vessel is placed at the bottom of a Dewar flask 40 cm deep (*D.F.*). Although an excellent heat insulation is obtained in this way, prolonged variations in the temperature of the surrounding air made themselves felt in the Dewar flask. To prevent this it was built into a wider and higher brass cylinder *CY* and thus placed in the water of the bath *W.B.* The cylinder is closed by means of a lid that can be screwed off if the culture vessel has to be taken out of the Dewar flask. The lid is furnished with tube *TU*<sub>1</sub>, which serves to admit the inlet and outlet tubes of the culture vessel. The tube is, however, as narrow as possible. No variations in the room temperature were therefore to be observed. The cylinder and the Dewar flask are thus practically entirely

surrounded by water, and the temperature inside is dependent solely on that of the water. The use of a feeble source of heat (carbon filament lamp *S.H*) and of a sensitive thermo-regulator (*THR*), which were fitted up in proximity to each other, in addition to vigorous stirring and a large volume of water, made it possible to limit the fluctuations in the temperature of the water to  $0^{\circ}.001$  C. at the very most. Once an equilibrium of temperature has been reached, the culture vessel undergoes no further changes of temperature, since the rapid fluctuations of  $0^{\circ}.001$ , thanks to the insulation and heat capacity of the envelope, are unable to penetrate into the Dewar flask. This fact is also of importance in securing a correct heat compensation, as will shortly be seen.

#### B. *The device for automatic compensation of the heat generated.*

It should now be discussed how an accurate heat compensation can be obtained. The evaporation of the water in the evaporator must be so regulated that neither too much nor too little heat is taken away. The thermo-electric circuit *THE.C* acts as the first link in the chain which renders this possible. This consists of twice ten thermocouples connected in series, one group of which, in two series of five, is fixed to the side of the culture vessel by a couple of insulated brass strips. The second group is inside the metal tube *TU*<sub>2</sub>, which is filled with paraffin oil. This is soldered on to tube *TU*<sub>1</sub> and is inserted into the same water-bath as the Dewar flask. In a state of equilibrium of temperature both groups of thermocouples have the same temperature, and there is no current in the circuit. Owing to the excellent insulation it takes some considerable time before the inside wall of the Dewar flask has reached the temperature of the water-bath. By taking the necessary precautions one can prevent the temperature of the flask from differing from that of the bath at the beginning of the test. Constantan and manganin were chosen as metals for the thermo-electric circuit. For clearness sake only one thermocouple of each group has been drawn in the fig. The continuous line represents a manganin wire, the dotted line one of constantan, and the dot-dash lines the connecting wires with the mirror galvanometer *M.G* which forms part of the circuit. This mirror galvanometer (Kipp type *V*) serves to throw a little light from the bulb *B* into the photo-electric cell *PH.E.C* (Philips N<sup>o</sup>. 3510). The photo-electric current thus obtained is amplified by the low frequency amplifier *L.F.A*, the terminal valve of which acts as a detector. The rapid variations of current requisite for the amplification of the current by the transformer are obtained by placing a toothed revolving disc (not shown in the fig.) at a suitable point in the beam of light. The light is now by turns intercepted and transmitted, so that a photo-electric current is produced, which constantly varies in strength. A frequency of approx. 200 per second was found to give the greatest amplification. In consequence of the action of the detector, current impulses of the frequency just mentioned are caused in the anode circuit of the terminal

valve, and the relay  $R_1$  which is included in this circuit will therefore constantly receive current impulses. To obviate vibration the impulses are levelled down by the condenser  $CO$  connected in parallel with the relay. As soon as the direct current obtained in this way amounts to approximately 4 mA., the relay is attracted. If the strength of the current decreases to approx. 3 mA., it springs back again. The mirror galvanometer is set up in such a way that, in a state of equilibrium of temperature, so much light falls into the photo-cell that a current of  $3\frac{1}{2}$  mA. runs through the relay. If the temperature of the thermocouples rises, owing to the generation of heat by the objects, a thermo-electric current is produced which causes the mirror to turn a trifle to the left. Now more light falls into the photo-electric cell, and the anode current increases. When this has reached the value of 4 mA. the relay is attracted and the current circuit  $CI_1$  is closed. In consequence of this, relay  $R_2$  is attracted and circuit  $CI_2$  is closed. The electromotor  $EM$  included in this circuit is started, and drives the mercury pump  $M.P.$  When disc  $D$  revolves the reservoir  $RES$  of the pump is moved up and down. The four valves  $V_1, V_2, V_3, V_4$ , cause air to be drawn forward from the left and pressed on to the right. Before the air reaches the pump it first passes through the tube  $TU_3$  filled with  $P_2O_5$ . To make assurance doubly sure, the air is passed once more over  $P_2O_5$  (tube  $TU_4$ ), before it enters the evaporator. This perfectly dry air then passes through the water in the evaporator. The evaporation then taking place cools off the water and the wall of the evaporator, and these now withdraw heat from the objects and the culture solution. These fall in temperature, with the result that the thermocouples also become colder. The thermo-electric current becomes feebler; the mirror of the galvanometer turns back again, with the result that the anode current of the terminal valve decreases. As soon as this has reached a value of 3 mA., the relay springs back again and so causes the motor and pump to stop. The generation of cold is ended. In consequence of the uninterrupted generation of heat by the organism the temperature again rises; the cooling process is again started, and so on.

The fluctuations of temperature thus brought about are very small, and do not exceed the amount of  $0^{\circ}.013$  C. In order to raise the anode current from  $3\frac{1}{2}$  to 4 mA., i.e., in order to set the compensation in action, a temperature of  $0^{\circ}.0008$  C. is sufficient. Owing to slight inertia the anode current rises to at most 6 mA. It likewise falls during cooling to about 0. This variation of current corresponds to a temperature difference of  $0^{\circ}.013$  C. It is now evident why the culture vessel was protected with such care from variations of temperature coming from outside. Not only would troublesome errors be caused, with such an accurate compensation, by the exchange of heat attendant on even slight changes of temperature, but such changes would also alter the temperature of the thermocouples and at the same time the anode current, thus causing the heat compensation to function incorrectly.

In spite of the good insulation an exchange of heat, even if only a very slight one, is possible. This is in practice reduced to nil by the fact that the mirror galvanometer is set up in such a way that the fluctuations of temperature occur symmetrically about the temperature equilibrium. The positive temperature deflections neutralize the effect of the negative ones. Owing to the good heat insulation even a very slight generation of heat is able to increase the temperature by  $0^{\circ}.0008\text{ C.}$ , an amount that, as we have seen, is sufficient to bring about the compensation. *Such an increase is caused by a source of heat with a capacity of about 0.01 gram-calories per hour.* All this shows the great sensitiveness of the apparatus.

Seeing that with a heat capacity of the culture vessel of approx. 60 grams the deviation of temperature is no more than  $0^{\circ}.07\text{ C.}$ , the amount of heat generated may at all times be considered equal to the cold generated. This fact was used to determine the value first mentioned, as will be seen from the following.

### *C. The determination and registration of the heat generated.*

The amount of cold generated is proportional to the amount of water evaporated; the evaporation is determined by the volume of the air passed through. The air invariably contains the same quantity of vapour per volume unit, since the temperature of the water is practically constant, and in any way fluctuates about a constant average, and further since the level of the liquid in the evaporator falls very little. Finally, the number of pump strokes required is a measure of the air volume. The cold produced ( $=$  heat developed) can now be calculated if the following data are known:

- a. The number of pump strokes required for compensation.
- b. The number of calories that are compensated by one pump stroke (caloric value of one pump stroke).

a. The first value is determined in two ways. In the first place by means of a cyclometer attached to the shaft of disc *D*. From this the number of pump strokes can always be read off. The second method consists of a registering device, by means of which not only the total number, but also the distribution of the strokes over the time is noted. The registration takes place in the following manner.

Every time the arm of disc *D* touches one of the two brass springs *S*<sub>1</sub>, *S*<sub>2</sub>, while pumping is in progress, the circuit *CI*<sub>3</sub> is closed and the electro-magnet *EMA* attracts the pen *P*<sub>1</sub>. When the circuit is open this draws a straight line on a strip of unrolling paper *PA*. If the circuit is closed for a moment, a lateral deflection of the line takes place. The figure shows that contact is made twice with each pump stroke, so that the number of deflections must be divided by two to obtain the number of pump strokes. By allowing contact to be made twice one obtains a more accurate registration than would be the case if contact were made once. A second similar pen *P*<sub>2</sub> is connected with a clock and gives a time-



signal at every quarter. By comparing the lines traced by the two pens, one can follow the course of the generation of heat in the time, whether during or after the test. The cyclometer serves principally to keep one posted as to the total number of strokes even if registration ceases for some reason.

b. The caloric value of one pump stroke is determined by gauging. In the boxes for the fungus a thin manganin wire can be fixed, connected by means of a couple of thick wires with a 2-Volt accumulator. In order to obtain a good generation of heat, a resistance box outside the culture vessel was further included in the circuit. (This circuit is not shown in the fig.) If we say that :

$r_1$  = resistance in the box,

$r_2$  = resistance of the leads,

$r_3$  = resistance of the manganin wire and

$v$  = terminal potential difference of the accumulator,

then  $0.239 \times \frac{v^2}{(r_1 + r_2 + r_3)^2} \times r_3 \times 3600$  gram-calories are generated per hour in the culture vessel.

$r_2$ ,  $r_3$  and  $v$  were determined very accurately. If the amount of heat generated is thus known and the number of pump strokes required for compensation has been read off, then the two numbers divided into each other gives the number of calories that are compensated by one pump stroke. From a large number of tests an amount of 0.924 gram-calories was found for this.

#### D. The accuracy of the measurements.

The gauging tests served not only to determine the capacity of one pump stroke, but also gave a notion of the accuracy of the measurements of the heat. As it is sufficient to know the limits of error with the amounts of heat given off by the object tested, this production of heat had to be known before the tests began. For this purpose the boxes in the culture vessel were filled with culture solution and sown with a number of spores of *Aspergillus niger*, after the caloric value of one pump stroke had been approximately determined from a few tests. At first the production of heat was nil, but it rose in the course of the two following days to approx. 40 gram-calories per hour, and remained constant for six days, after which the test was broken off.

On the strength of these data the gauging tests were now carried out with heat productions of 40, 20, 10, and 5 calories per hour. In view of the fact that one of the objects of the later tests will be to compare the production of heat with the gas metabolism, and this latter will be determined every two hours, it was evidently advisable to continue the gauging tests for periods of about two hours.

The following table I gives the results of the gauging tests with a generation of heat of about 40 cal. per hour.



TABLE I.

Date	Duration of test	Number of calories	Number of pump strokes	Caloric value of 1 pump stroke	Average per day
13—5—31	125'27"	80.69	87	0.927	0.930
	117'6"	75.25	81	0.930	
	114'22"	73.56	79	0.931	
	130'22"	83.85	90	0.932	
	108'45"	69.94	75	0.933	
15—5—31	118'29"	76.05	83	0.916	0.925
	103'32"	66.45	72	0.922	
	93'6"	59.75	64	0.934	
	76'20"	48.99	53	0.924	
	121'28"	77.89	84	0.927	
	120'	77.02	83	0.928	
16—5—31	127'3"	81.44	88	0.925	0.927
	102'40"	65.81	71	0.927	
	82'22"	52.80	57	0.926	
	91'7"	58.41	63	0.927	
	144'34"	92.67	100	0.927	
	139'15"	89.26	96	0.930	
18—5—31	121'28"	80.47	88	0.914	0.919
	105'18"	69.76	76	0.918	
	103'12"	68.37	74	0.924	
	89'50"	59.51	65	0.916	
	118'2"	78.20	85	0.920	
	124'3"	82.18	89	0.923	
19—5—31	104'25"	69.16	75	0.922	0.922
	104'35"	69.27	75	0.924	
	102'45"	68.05	74	0.920	
	107'17"	71.06	77	0.923	
	134'48"	89.28	97	0.920	
	107'34"	71.24	77	0.925	
20—5—31	105'14"	69.28	75	0.924	0.921
	91'23"	60.16	65	0.926	
	103'27"	68.11	74	0.920	
	107'37"	70.83	77	0.920	
	92'	60.57	66	0.918	
	116'	76.37	83	0.920	
	167'46"	110.45	120	0.920	

$M=0.924$  ;  $\sigma = \pm 0.0049$  or  $0.53\%$  ;  $m = \pm 0.0008$  or  $0.09\%$ .

The tests show that the error made with the two-hour determination of the production of heat is not more than 1.59 % of the heat produced during that time. For only 3 %<sub>00</sub> of the measurements is theoretically outside  $M \pm 3\sigma$ . As a rule the error is smaller. If we sum up the observations of each day and then calculate the day averages, we see that these averages, as was to be expected, differ much less from one another than the two-hour values. This proves that the total heat generated e.g. during a week is measured with still greater accuracy than that during the two-hour periods.

The general average of the caloric value of one pump stroke is found, with a production of heat of about 40 cal. per hour, to amount to 0.924 cal.

The tests with a production of heat of approx. 20 cal. per hour yielded the following result (Table II).

TABLE II.

Date	Duration of test	Number of calories	Number of pump strokes	Caloric value of 1 pump stroke	Average per day
21—5—31	120'55"	43.07	47	0.916	0.917
	102'45"	36.60	40	0.915	
	108'12"	38.54	42	0.918	
	103'10"	36.75	40	0.919	
	113'19"	40.35	44	0.917	
	128'45"	45.86	50	0.917	
22—5—31	124'6"	44.04	48	0.918	0.913
	115'23"	40.98	45	0.911	
	95'14"	33.74	37	0.912	
	98'40"	35.05	38	0.922	
	135'48"	47.94	53	0.910	
	162'12"	57.61	63	0.914	

$$M=0.915; \sigma=\pm 0.0034 \text{ or } 0.37\%; m=\pm 0.001 \text{ or } 0.10\%.$$

We see that with 20 cal. per hour the error is at the most 1.11 %. Further that the cal. value of one pump stroke is 0.915 cal.

The results of the gauging tests with a production of heat of about 10 cal. per hour are shown in Table III.

The tests show that the limits of error are 2.28 %; the caloric value is 0.933.

TABLE III.

Date	Duration of test	Number of calories	Number of pump strokes	Caloric value of 1 pump stroke	Average per day
8-6-31	98'18"	16.47	18	0.915	0.931
	99'45"	16.71	18	0.928	
	116'48"	19.56	21	0.932	
	84'39"	14.18	15	0.945	
	122'23"	20.50	22	0.932	
	117'5"	19.61	21	0.934	
9-6-31	112'7"	18.67	20	0.933	0.935
	122'50"	20.45	22	0.930	
	90'	14.99	16	0.937	
	113'1"	18.82	20	0.941	
	134'18"	22.36	24	0.932	
	123'51"	20.62	22	0.937	

$M = 0.933$ ;  $\sigma = \pm 0.0071$  or  $0.76\%$ ;  $m = \pm 0.002$  or  $0.22\%$ .

With about 5 cal. (Table IV) the limits of error are  $2.73\%$ . The caloric value is  $0.916$ .

TABLE IV.

Date	Duration of test	Number of calories	Number of pump strokes	Caloric value of 1 pump stroke	Average per day
10-6-31	126'29"	10.84	12	0.903	0.916
	118'3"	10.11	11	0.919	
	129'24"	11.09	12	0.924	
	85'2"	7.28	8	0.910	
	107'12"	9.16	10	0.916	
	129'11"	11.07	12	0.922	
11-6-31	117'53"	10.07	11	0.916	0.916
	117'1"	10.01	11	0.910	
	87'49"	7.51	8	0.938	
	85'2"	7.27	8	0.909	
	161'9"	13.78	15	0.918	
	127'22"	10.89	12	0.908	

$M = 0.916$ ;  $\sigma = \pm 0.0083$  or  $0.91\%$ ;  $m = \pm 0.0024$  or  $0.26\%$ .

It is difficult to say with certainty what the cause is of the differences in the caloric values with 40, 20, 10 and 5 cal. per hour. However this may be, it is obvious that any causes acting as sources of error will affect the value of a pump stroke according as the source of heat is feebler. It is therefore safest to assume as the value of one pump stroke the amount that was found with 40 cal. per hour, viz., 0.924 cal.

### *E. Advantages and possibilities of the calorimeter.*

In comparison with the already existing methods, the calorimeter here described has various advantages. In this communication nothing further will be said as to these methods. One of them, however, should be made an exception of, since it is in principle similar to the one under discussion to the extent that the heat generated is taken away by means of a source of cold. The method in question is that of WAGNER.<sup>1)</sup> The apparatus consists of a couple of Dewar flasks, one of which is used to accommodate the animal to be experimented on, and moreover contains a spiral cooler. In both flasks there is a closed reservoir filled with air, which reservoirs are connected by a tube containing a drop of petroleum. If the temperature in the first flask rises owing to the production of heat by the animal to be tested, the drop shifts. Cold water is now passed out of a third Dewar flask through the spiral condenser until the drop has again taken up its original position, so that the initial temperature is re-established. By constantly repeating this, one can obtain a good heat compensation. The variation of temperature of the water flowing into and out of the spiral and the quantity of the water flowing through are measured. The heat produced is then equal to the product of the values measured.

The gauging tests carried out by WAGNER show that with a production of heat of approx. 400 — approx. 1000 cal. the greatest deviation of the values found from those calculated is 5.3 %. Although the production of heat was greater than in the tests described above, the limits of error are wider. The accuracy is therefore not so great. Furthermore, WAGNER's method is not automatic, and therefore ill-suited to a long duration of the test.

In addition to the advantages of great accuracy and automatic measurement of heat, those advantages are also obvious which result from the fact that the temperature is always kept constant (apart from the very slight fluctuations of temperature). There are three of these.

a. It is unnecessary to know the heat capacity of the organism. With all methods in which an increase of temperature occurs, this value has to be determined. This determination is as a rule very inaccurate, chiefly because the heat capacity during the test is generally subject to alterations.

<sup>1)</sup> R. WAGNER. Handbuch d. biol. Arb. methoden von E. ABDERHALDEN, Abt. IV, Teil 10.

A knowledge of the heat capacity of the culture vessel is likewise superfluous.

b. The correction of water evaporation can be eliminated. For this purpose it is only necessary to lead the air, before it enters the culture vessel, through a flask with culture solution, standing in the water-bath. The vapour tension in the circulating air is then equal to that prevailing above the culture solution in the culture vessel. Alterations of concentration of the latter during the growth of the organism have but little influence on the vapour tension.

c. The organisms are invariably grown under the same conditions of temperature, which may be desirable in view of the extent to which the vital processes depend on the temperature.

Another advantage is that, owing to the great rapidity with which the thermocouples react to variations of temperature in the culture vessel, an inconstant heat production is measured with the same accuracy as a constant or only very slowly varying production of heat. This is not the case with most of the existing methods, owing to the more or less sluggish adjustment of the temperature.

Finally the simplicity of the calculation may be mentioned; this consists solely in a multiplication of the caloric value of a pump stroke by the number of strokes required.

And with regard to the possibilities of the calorimeter, it may be noted that it can not only serve for the determination of the production of heat by *Aspergillus niger*, for which it was constructed, but can also, after the necessary modifications in the culture vessel, for other plants and animals. In case one evaporator is not sufficient for compensation, several of such may be placed in the culture vessel. Moreover the capacity of a pump stroke can be raised by substituting alcohol for water as evaporating liquid. In consequence of the much greater vapour tension, about  $2\frac{1}{2}$  times as much cold is generated with this per volume unit of air passed through.

In this short communication only the most important points could of course be touched upon. I will go into the matter in more detail elsewhere.

This investigation was carried out in the Laboratory for Plant Physiology at the State University at Groningen. I wish to express my hearty thanks to Prof. Dr. W. H. ARISZ for his help and interest, and for the great willingness with which he placed the necessary instruments at my disposal.

---



**Botany.** — *Über den Einfluss der Plasmarotation auf den Stofftransport.*  
Von ALI C. A. KOK. (Communicated by Prof. J. C. SCHOUTE.)

(Communicated at the meeting of June 27, 1931).

*Einleitung:*

Als DE VRIES (1) 1885 auf Grund theoretischer Erwägungen glaubte annehmen zu dürfen, dass Plasmaströmung die Transportgeschwindigkeit von allerlei Stoffen erhöhen müsse, fand das bei vielen Anklang. Es wurden zwar noch einige Einwände dagegen erhoben, aber diese beruhten gleichfalls auf rein theoretischer Grundlage. Das veranlasste eine 1913 erschienene Veröffentlichung von BIERBERG (2), worin er, auf Experimente gestützt, den beschleunigenden Einfluss der Plasmaströmung bewies. Die Auffassung von DE VRIES hat hierdurch ein festeres Fundament erhalten, und man schrieb dem beschleunigenden Einfluss des strömenden Protoplasmas jeden Transport zu, der schneller vor sich ging als, wie man annahm, infolge reiner Diffusion durch das Plasma stattfinden konnte. So ist F. WENT (3) geneigt, den schnellen basipetalen Transport von Wuchsstoffen,  $200 \times$  so schnell wie bei Diffusion, der Plasmaströmung zuzuschreiben.

BIERBERG weist aber schon darauf hin, dass Plasmarotation im Pflanzenreich nicht so allgemein ist wie man manchmal annimmt, dachten doch DE VRIES und viele andere, die Rotation, die man nach dem Anbringen eines Schnittes bemerkte, sei eine Primärscheinung, während das Fehlen der Rotation lediglich eine Folge des Präparierens sei. BIERBERG nennt aber eine Anzahl Pflanzen, deren Protoplast sich in normalem Zustand in Ruhe befindet, jedoch unter dem Einfluss eines Reizes (z. B. abschneiden) zu strömen anfängt.

Der Wert, den man dem Einfluss der Rotation beilegen muss, scheint durch diese Veröffentlichung sehr stark gestiegen zu sein. Es erschienen aber im Jahre 1925 die Untersuchungen von FITTING (4) über Stoffe, die Plasmaströmung auslösen, wobei sich gezeigt hatte, dass bei *Vallisneria* Rotation nur *in Gegenwart bestimmter Stoffe* auftritt. Durch diese Untersuchungen war es möglich geworden, BIERBERGs Versuche in einer andern Weise zu wiederholen. BIERBERG hatte nämlich den Transport einiger anorganischer Salze durch Blätter mit strömendem Plasma verglichen mit Blättern, deren Rotation durch Aether zur Ruhe gebracht worden war. Da Aether auch einen andern Einfluss ausüben kann, z. B. auf die Durchlässigkeit, war also von BIERBERG nicht exakt nachgewiesen worden, dass im ruhenden Protoplasma der Stofftransport immer langsamer vor sich gehen muss als im rotierenden Protoplasma.

In der nun folgenden Untersuchung habe ich bei verschiedenen Temperaturen den Transport von  $\text{LiNO}_3$  und Kaffein durch *Vallisneria*blattstücke verfolgt, wobei die bei Objekten mit strömendem Protoplasma erzielten Resultate mit den Ergebnissen bei Objekten mit ruhigem Plasma

verglichen wurden. Letzteres wurde entweder nach FITTINGS oder nach BIERBERGS Verfahren zur Ruhe gebracht.

#### Material :

Bei den Versuchen wurden Blattstücke der ♀ *Vallisneria spiralis* verwendet, die zu diesem Zweck in den Treibhäusern des Botanischen Laboratoriums in Groningen gezüchtet worden waren. Die Aquarien standen hier an einem schattigen Ort, und die Temperatur des Wassers betrug durchschnittlich 20° C. Wie sich zeigte, besass diese Pflanze die Eigenschaft, dass in normalem Zustand das Protoplasma ruhte, jedoch unter dem Einfluss eines Reizes anfangen konnte zu strömen. Wird ein derartiges Blatt nun in Stücke zerschnitten, dann reizt diese Wunde an sich das Protoplasma schon gehörig, was durch Reiben noch verstärkt werden kann, und das kann in annähernd allen Zellen das Auftreten von Rotation zur Folge haben. Zuerst sieht man diese in den grossen, rechteckigen Mesophyllzellen, häufig jedoch auch in den nahezu isodiametrischen Epidermiszellen. Ein derartiges Blatt werde ich im Folgenden „rotierend“ nennen. Dem stelle ich „ruhige“ Blätter gegenüber, m. a. W. Blätter ohne Rotation. Es ist schwer, vollständig ruhige Blätter zu bekommen; oft rotiert in einer einzelnen Zelle das Protoplasma noch ein wenig, und deshalb bin ich den Linien gefolgt, die FITTING um die Gebiete der rotierenden und ruhigen Blätter (S. 329) gezogen hat. FITTING behauptet (S. 292), dass Vallisneriablätter, die abgepflückt und reingemacht worden sind, meistens Rotation zeigen, und dass diese unbedingt auftritt, nachdem die Blätter in Stücke von einigen cm. Länge geschnitten worden sind. Werden solche Blattstücke in Petrischalen mit reinem Wasser gelegt, bei konstanter Temperatur, Dunkelheit und zweimaligem, täglichem Wasserwechsel, dann ist die Rotation meistens nach zwei Tagen wieder verschwunden, während in dem Blattstück noch keine Krankheitserscheinungen aufgetreten sind. Das „reine“ Wasser erhält er, indem er destilliertes Wasser noch einmal destilliert, wobei er einen Destillationsapparat (5) verwendet, der ganz aus Jenaglas Nr. 20 (S. 430—439) besteht. Bringt man solche ruhigen Blätter in Wasser, dem ein organischer oder anorganischer Stoff zugesetzt ist, dann wird in vielen Fällen die Rotation wieder ausgelöst. Er kann also sowohl ruhige Blätter erhalten, als auch in ruhigen Blättern die Rotation wieder auslösen.

#### Methodik :

Die Versuche wurden gemacht bei konstanter Temperatur in einem dunklen Zimmer. BIERBERGS Verfahren war folgendes (S. 57) : Ein Stück Vallisneriablatt, das erst mittels Filtrierpapier abgetrocknet worden war, wurde auf einen Objektträger gelegt, und rechtwinklig darüber ein schmales, rechteckiges Deckglas, das an der Unterseite mit Vaseline eingefettet worden ist (Fig. 1). Indem man dieses Glas leicht aufdrückt, wird der Objektträger in zwei nicht kommunizierende Teile geschieden. Auf die eine Seite wird nun  $H_2O$ , auf die andere der Transportstoff

gebracht, und man kann beobachten, in wie weit dieser in gewisser Zeit und unter bestimmten Umständen durch das Blatt transportiert wird.

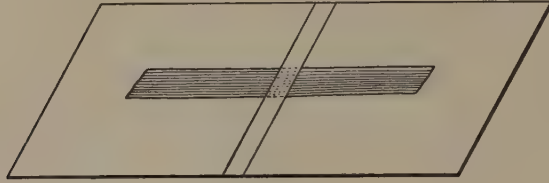


Fig. 1.

BIERBERG lässt 3 Stoffe eindringen ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Li}_2 \text{CO}_3$  und  $\text{NaCl}$ ), welche offenbar mit gleicher Geschwindigkeit transportiert werden, denn später spricht er nur noch vom „Transportstoff“ und nicht mehr von den einzelnen Salzen, während doch die Konzentration dieser Salze von  $\frac{1}{2}$  bis 2 % variiert und auch die Beweglichkeit des  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{Li}'$  und  $\text{Cl}'$  verschieden ist. Mit  $\text{KNO}_3$  habe ich keine Versuche angestellt, da manchmal in den Blättern schon Nitrats vorhanden sind.

Meine erste Versuchsanstellung, bei der ich von BIERBERGS Gedanken ausging, war wie folgt: Zwei Petrischalen,  $P_1$  und  $P_2$ , wurden in einander gesetzt. In der kleineren  $P_1$  (Durchmesser 14 cm.) hatte ich beim Übergang vom Boden in den Rand drei Löcher schleifen lassen, wodurch man die Blattstücke B stecken konnte (Fig. 2). Diese wurden nun in den Löchern mit Paraffin (Schmelzpunkt  $45^\circ \text{C}$ ) festgeklebt, wobei ein Blattstück von  $\pm 3 \text{ mm}$ . Länge in das Paraffin eingeschmolzen wurde. Die Blattendenden wurden durch Glasplättchen G unter die Flüssigkeit gehalten. Stehen die so hergerichteten Blattstücke 2 Tage bei konstanter Temperatur

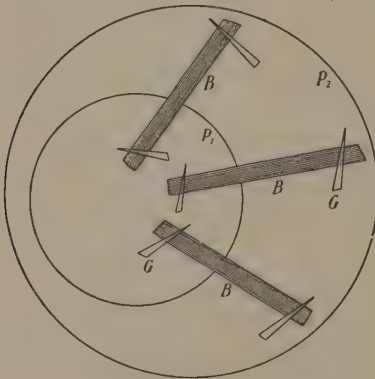


Fig. 2.

und täglich zweimaligem Wasserwechsel im Dunkeln, dann hat in den meisten Fällen die Rotation aufgehört. Stellt man sie aber erst  $1\frac{1}{2}$  Tag mit Wasser fort und ersetzt dieses dann noch einige Stunden durch 0.0001 %  $\text{CuSO}_4$ , dann herrscht im ganzen Blatt gewöhnlich Rotation. Bei den ruhigen Blättern setzt man dann der kleinen Schale 1 %  $\text{LiNO}_3$  zu und in der grossen bleibt  $\text{H}_2\text{O}$ , während man bei den rotierenden Blättern die kleine Schale mit 1 %  $\text{LiNO}_3 + 0.0001 \text{ % CuSO}_4$  füllt und die grosse Schale mit 0.0001 %  $\text{CuSO}_4$ . Um Verdampfen zu verhüten, deckt man das Ganze mit dem Deckel der grossen Schale zu. Während der nun folgenden 18 Stunden bleibt das Plasma der ruhigen Blätter ruhig und das der rotierenden in Bewegung, folglich kann man dann den Abstand, den die  $\text{Li}'$  zurückgelegt haben, messen, und dabei feststellen, ob der

Abstand bei den rotierenden Blättern grösser ist als bei den ruhigen. Zur Kontrolle überzeugt man sich, dass die grosse Schale kein Nitrat enthält, da sonst Kommunikation zwischen den beiden Schalen stattfinden würde und die konstatierte Transportgeschwindigkeit der  $\text{Li}^+$  nicht richtig wäre.

Später habe ich das Verfahren geändert, da mehrere kleine Mängel dabei auftraten, z.B. konnte das  $\text{CuSO}_4$ , da es etwas giftig ist, die Permeabilität verändern; der in Paraffin eingeschmolzene Blattteil musste  $\text{O}_2$  entbehren; die Extrameabilität des  $\text{LiNO}_3$  usw. Die zweite Reihe Versuchen ist denn auch folgendermassen durchgeführt (Fig. 3).

Auf einem Objektträger werden an der linken Seite 2 Stückchen Agar mit  $\text{LiNO}_3$  (2 % Agar + 1 %  $\text{LiNO}_3$ ) oder Agar mit Kaffein (gleichfalls

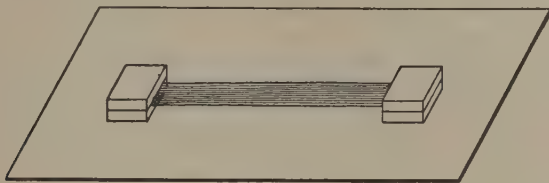


Fig. 3.

1 %) auf einandergelegt, jedes  $6 \times 6 \times 1.5$  mm., an der andern Seite 2 Stückchen Agar von derselben Grösse, und dazwischen ein 4 cm. langes Vallisneriablattstück, so dass die beiden Blattenden oben und unten von einem Agarwürfel mit oder ohne Transportstoff umschlossen werden. Das Ganze legt man in eine zugedeckte Petrischale mit feuchtem Filtrierpapier, sodass ein Austrocknen des Blattstückes, wodurch Aufsaugen des Transportstoffes auftreten könnte, ausgeschlossen ist. Die vorher in dem Objekt durch Reiben und Schneiden hervorgerufene Rotation hält während der ganzen Zeit, die der Versuch beansprucht, an. Wenn in dem Agar ausserdem 0.0001 %  $\text{CuSO}_4$  aufgelöst worden war, wodurch das eine Blattende von Agar mit  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4$ , das andere von Agar mit  $\text{CuSO}_4$  umgeben wurde, dann war die Rotation nicht merkbar schneller. Wurde ein derartiges Ganzes jedoch in eine Schale gelegt, worin sich ausser dem feuchten Filtrierpapier auch noch  $\frac{1}{12}$  % Aether befand, und man sorgte dafür, dass der Aether nicht entweichen konnte, dann hatte nach  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden die Rotation in dem Blatt aufgehört. Der Aether wirkt hier narkotisierend, denn wurde ein Blatt, nachdem es 18 Stunden in so einer Schale verbracht hatte, ohne Aether ins Licht gestellt, dann trat nach einer Stunde die Rotation wieder ziemlich allgemein auf, und ausserdem konnten die Zellen noch plasmolysiert werden.

Das Vorhandensein der  $\text{Li}^+$  wurde bei der ersten Reihe von Versuchen nachgewiesen, indem das Blattstück, das teilweise in Paraffin eingeschmolzen war und übrigens in Wasser oder 0.0001 %  $\text{CuSO}_4$  lag, in Stücke von 5 mm. verteilt, und diese Stücke spektroskopisch auf das Vorhandensein von Lithium hin untersucht wurden. Die Grösse dieser Stücke wurde bei der zweiten Reihe von Versuchen auf 3 mm. reduziert,



während das erste Stück (das also an den Blattteil zwischen den Stückchen Agar +  $\text{LiNO}_3$  grenzt) 1, 2 oder 3 mm. lang genommen wurde. Auf diese Weise erhielt ich also 3 Gruppen, nämlich :

- in Gruppe I ist : bis 1, 4, 7 mm., usw. diffundiert,
- in Gruppe II ist : bis 2, 5, 8 mm., usw. diffundiert und
- in Gruppe III ist : bis 3, 6, 9 mm., usw. diffundiert.

Alle 3 Gruppen sind zu einer Tabelle zusammengefügt. In solcher Weise konnte eine grössere Genauigkeit erzielt werden, als wenn ich mich mit einer Gruppe begnügt hätte, da schliesslich wieder der Mittelwert all dieser Beobachtungen berechnet wurde.

Um den Abstand zu finden, den das Kaffein zurücklegt, wird das Blatt in Stücke von 1 mm. zerschnitten und darauf reagiert wie AMELINK (6) angibt. 5 %  $\text{AuCl}_3$  gibt nämlich, wenn es  $\pm \frac{1}{2}$  Minute in einer 1 %-igen salzsauren Lösung mit Kaffein gestanden hat, einen kristallinischen, gelben Niederschlag. Es sind doppelbrechende Nadeln, meist sternförmig gruppiert, welche gerade auslöschen und eine Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen. Die Empfindlichkeit geht bis zu 0.1 % Kaffeinlösung.

Als jedoch auf obige Weise die Abstände, die die  $\text{Li}'$  oder die Kaffeinmoleküle zurückgelegt hatten, festgestellt wurden, zeigte es sich, dass diese untereinander ziemlich verschieden waren. Und nicht nur war der durchschnittliche Abstand bei dem einen Blatt anders als bei dem andern, es stellte sich ausserdem heraus, dass die Entfernungen, die der Stoff bei den verschiedenen Teilen desselben Blattes zurücklegte, nicht gleich waren. Die *Breite des Blattes* spielte hierbei eine wichtige Rolle. Denn ein Streifen von einem mm. eines breiten Blattes ist wohl reaktionsfähig, ein gleich langer Streifen eines schmalen Blattes nicht, während beide pro Volumeneinheit doch gleichviel Transportstoff enthalten. Auch konstatierte ich, dass der Transport in dem der Basis zunächstliegenden, häufig weissgrünen Teil, häufig schneller vor sich ging als in dem mehr apikalen. Der Transport durch die alleruntersten 5 cm. ist zwar nicht in die Tabellen aufgenommen worden, aber eine kontinuierliche Abnahme der Transportgeschwindigkeit von der Basis nach der Spitze lässt sich nicht leugnen. Dies alles trägt dazu bei, dass ein ziemlich grosses Variationsgebiet auftritt, wodurch ein einzelner Versuch nicht genügt.

Es ist denn auch der Durchschnitt von 100 Beobachtungen genommen worden, um die Transportgeschwindigkeit der  $\text{Li}'$  festzustellen. Für Kaffein ist die Anzahl Versuche geringer, da dieses sich ebenso verhielt wie  $\text{LiNO}_3$ .

Auch ist der Einfluss der Polarität des Blattes auf den Stofftransport noch untersucht worden ; es ergab sich, dass dieser nicht bestand.

### *Ergebnisse :*

Bei der *ersten Reihe von Versuchen* wurden also mit einander verglichen :

- I. Durch reines  $\text{H}_2\text{O}$  und Dunkelheit zur Ruhe gebrachte Blätter.
- II. Rotierende Blätter mit 0.0001 %  $\text{CuSO}_4$ .



Das eine Blattende befand sich in  $\text{LiNO}_3$ , das andere in reinem Wasser (bei II. war ausserdem  $\text{CuSO}_4$  hinzugefügt).

Bei  $30^\circ \text{C}$ . ergab sich bei einer Versuchsdauer von 18 Stunden, Folgendes:

TABELLE 1.

	$n$	$M$	$\sigma$	$m$
I	61	8.77	5.1	0.65
II	159	8.62	6.1	0.48

$n$  = Anzahl der Versuche.

$M$  = Durchschnittlicher Abstand, den der Stoff zurücklegt, in mm.

$\sigma$  = Standardabweichung.

$m$  = Mittlerer Fehler des Mittelwertes.

Die Mittelwerte gehen hier ziemlich wenig auseinander, und bei Berechnung von  $\frac{M_I - M_{II}}{m_{\text{diff.}}}$  (wobei  $m_{\text{diff.}}$  = der mittlere Fehler von  $M_I - M_{II}$  ist) zeigt es sich, dass dieser Quotient = 0.19, d.i.  $< 3$  ist, m.a.W. dass kein reeller Unterschied zwischen  $M_I$  und  $M_{II}$  besteht. Das heisst also, dass der Transport der  $\text{Li}^+$  bei ruhigen Blättern und bei rotierenden Blättern hier gleich schnell stattfindet.

Da hier Blattstreifen von 5 mm. Länge untersucht wurden, braucht es uns nicht zu wundern, dass der mittlere Fehler ziemlich gross ist, was der Zuverlässigkeit des Mittelwertes nicht zugute kommt. Dieser Übelstand ist bei der zweiten Reihe von Versuchen einigermassen beseitigt worden.

Diese zweite Reihe von Versuchen wurde nach der Methode BIERBERG angestellt, indem mit Aether die Rotation aufgehoben wurde. Das  $\text{LiNO}_3$  kommt dann also durch Diffusion aus einem Agarstückchen in das Blatt. — Diese Versuche dauerten ebenfalls 18 Stunden.

Bei  $30^\circ \text{C}$ . ist:

TABELLE 2.

	$n$	$M$	$\sigma$	$m$
I	222	6.29	1.85	0.125
II	112	5.29	2.04	0.192
III	100	7.01	1.6	0.16
IV	100	6.27	1.61	0.161

$$\frac{M_I - M_{II}}{m_{\text{diff.}}} = 4.4$$

$$\frac{M_{II} - M_{IV}}{m_{\text{diff.}}} = 3.2$$

Hierbei ist: I.  $\text{LiNO}_3$ ; II.  $\text{LiNO}_3 + \text{Aether}$ ; III.  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4$ ,  
und IV.  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4 + \text{Aether}$ .

Vergleicht man I. mit II. und III. mit IV., so sieht man, dass zwischen  
den Mittelwerten ein reeller Unterschied besteht.

Bei  $20^\circ \text{C}$ . ist:

TABELLE 3.

	$n$	$M$	$\sigma$	$m$
I	100	4.34	1.61	0.161
II	100	4.42	1.74	0.174
III	100	4.53	1.46	0.146
IV	100	4.46	1.58	0.158

$$\frac{M_{II} - M_I}{m_{\text{diff}}} = 0.34$$

$$\frac{M_{III} - M_{IV}}{m_{\text{diff}}} = 0.32$$

I, II, III, IV wieder wie oben. Der Unterschied zwischen den Mittel-  
werten fehlt hier.

Aber bei  $0^\circ \text{C}$ . ist:

TABELLE 4.

	$n$	$M$	$\sigma$	$m$
I	100	3.31	1.45	0.145
II	100	2.36	1.31	0.131
III	100	3.48	1.65	0.165
IV	100	3.11	1.56	0.156

$$\frac{M_I - M_{II}}{m_{\text{diff}}} = 4.9$$

$$\frac{M_{III} - M_{IV}}{m_{\text{diff}}} = 1.6$$

I, II, III, IV haben wieder dieselbe Bedeutung wie oben. Bei I. und II.  
tritt abermals ein reeller Unterschied in der Transportgeschwindigkeit bei  
den narkotisierten und den nicht-narkotisierten Blättern auf.

Bei  $0^\circ \text{C}$ . kann dieses unmöglich eine Folge des Umstandes sein, dass  
bei den narkotisierten Blättern die Plasmaströmung ruht, und bei den  
nicht-narkotisierten das Plasma rotiert, denn die niedrige Temperatur  
schliesst Rotation aus. Hier muss die Verzögerung der Transportgeschwin-  
digkeit der  $\text{Li}^+$  also ausschliesslich dem Einfluss des Aethers zugeschrieben  
werden, und da der Unterschied zwischen den Mittelwerten bei  $30^\circ \text{C}$ .  
noch kleiner ist, wird auch da das Narkotikum wahrscheinlich die Ursache

sein, und ist der schnellere Transport nicht der Plasmaströmung zuzuschreiben.

Da der Abstand, der bei dem Transport bei 0° C. zurückgelegt wurde, sehr gering ist, kann ein kleiner Beobachtungsfehler schon eine beträchtliche Abweichung in den Ergebnissen herbeiführen, und hierin ist vermutlich auch der Grund zu suchen, dass bei  $\text{LiNO}_3$  bei 0° C. das Narkotikum die Transportgeschwindigkeit wohl verändert, bei  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4$  bei 0° C. dagegen nicht.

Es ist sonderbar, dass bei 20° C. die Transportgeschwindigkeit der  $\text{Li}'$  durch Aether nicht verändert. Eine Erklärung habe ich hierfür noch nicht gefunden. Nur möchte ich darauf hinweisen, dass ROMIJN (7) bei  $\pm 22^\circ \text{C}$ . ein Viskositätsmaximum des Protoplasmas bei *Nitella flexilis* findet, im Gegensatz zu LAMBERS (8), welcher feststellt, dass Temperatur und Viskosität sich in gleichem Sinne ändern.

*Aus diesen 3 Gruppen ergibt sich unzweifelhaft, dass Plasmaströmung den Transport von  $\text{Li}'$  durch Blattstücke von Vallisneria spiralis nicht beschleunigt.*

Aber ausserdem kann man mittels dieser Tabellen feststellen, ob  $\text{CuSO}_4$  den Transport von  $\text{LiNO}_3$  beeinflusst.

Bei 30° C. ergibt sich:

Für  $\text{LiNO}_3$  (I) und  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4$  (III):  $\frac{M_{III}-M_I}{m_{\text{diff.}}} = 3.5$  und  
für  $\text{LiNO}_3 + \text{Aether}$  (II) und  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4 + \text{Aether}$  (IV):  
 $\frac{M_{IV}-M_{II}}{m_{\text{diff.}}} = 3.9$ .

Hieraus erhellt, dass  $\text{CuSO}_4$  sowohl bei narkotisierten als auch bei nicht-narkotisierten Blättern den Transport der  $\text{Li}'$  etwas beschleunigt.

Bei 20° C. finden wir:

Für  $\text{LiNO}_3$  (I) und  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4$  (III):  $\frac{M_{III}-M_I}{m_{\text{diff.}}} = 0.9$  und  
für  $\text{LiNO}_3 + \text{Aether}$  (II) und  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4 + \text{Aether}$  (IV):  
 $\frac{M_{IV}-M_{II}}{m_{\text{diff.}}} = 0.17$ .

Hier ändert das  $\text{CuSO}_4$  die Transportgeschwindigkeit der  $\text{Li}'$  nicht und wie der Einfluss des Aethers bei 20° C., so weicht auch der Einfluss des  $\text{CuSO}_4$  bei 20° C. ab von dem bei 0° C. und bei 30° C.

Denn bei 0° C. ist:

Für  $\text{LiNO}_3$  (I) und  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4$  (III):  $\frac{M_{III}-M_I}{m_{\text{diff.}}} = 0.8$  und  
für  $\text{LiNO}_3 + \text{Aether}$  (II) und  $\text{LiNO}_3 + \text{CuSO}_4 + \text{Aether}$  (IV):  
 $\frac{M_{IV}-M_{II}}{m_{\text{diff.}}} = 3.7$ .

Aber auch hier möchte ich in Bezug auf 0° C. wieder, wie an der Stelle, wo der Einfluss des Aethers festgestellt wurde, dieselbe Bemerkung

machen, nämlich: durch geringe Beobachtungsfehler können hier schon grosse Abweichungen entstehen, da die gefundenen Werte so klein sind.

Bei der ersten Reihe von Versuchen war Rotation durch Hinzufügung von  $\text{CuSO}_4$  ausgelöst worden. Aus der zweiten Reihe von Versuchen ergibt sich, dass  $\text{CuSO}_4$  *entweder keinen Einfluss auf den Transport ausübt, oder dessen Geschwindigkeit etwas erhöht*. Das  $\text{CuSO}_4$  kann also nicht die Ursache gewesen sein, dass in der ersten Reihe kein Unterschied zwischen ruhigen und rotierenden Blättern ermittelt wurde, und war also keine Fehlerquelle.

Es ist nun also auf zweierlei Weise nachgewiesen worden, dass Plasmaströmung den Transport von  $\text{Li}^+$  durch ein Vallisneriablattstück nicht beschleunigt, und zwar indem

a. normale ruhige Blätter mit Blättern verglichen wurden, in deren Protoplast durch  $\text{CuSO}_4$  Rotation entstanden war,

b. normale rotierende Blätter mit narkotisierten verglichen wurden.

Es erwies sich als unmöglich, die Versuche ohne Zuhilfenahme von  $\text{CuSO}_4$  oder Aether durchzuführen; bei dem ersten Verfahren hielt nämlich die Rotation ohne Hinzufügung von  $\text{CuSO}_4$  nicht lang genug an, bei dem zweiten Verfahren dauerte es ohne Anwendung von Aether zu lang, ehe die Plasmaströmung aufgehört hatte. Die ruhigen Blätter von Tabelle 1. (I) und die rotierenden von Tabelle 2. (I), obwohl beide bei  $30^\circ \text{C.}$ , gestatten selbstredend keinen Vergleich, da sowohl die Methode als auch die Genauigkeit des Nachweises hier verschieden sind.

Ausser  $\text{LiNO}_3$  ist auch Kaffein als Transportstoff gebraucht worden.

Es wurde zu diesem Zweck 1 % Kaffein in dem Agar aufgelöst, der die linke Seite des Vallisneriablattes umschloss. Mit Kaffein habe ich weniger Versuche angestellt als mit  $\text{LiNO}_3$ , da hier unverkennbar dieselbe Erscheinung auftrat.

TABELLE 5.

	Temp.	<i>n</i>	<i>M</i>	$\sigma$	<i>m</i>
I	$30^\circ \text{C.}$	44	8.39	1.2	0.18
II		47	8.19	1.32	0.19
I	$20^\circ \text{C.}$	37	3.97	1.4	0.23
II		25	4.6	1.3	0.26
I	$0^\circ \text{C.}$	28	1.11	0.65	0.12
II		18	0.94	0.91	0.21

Bei  $30^\circ \text{C.}$  ist:

$$\frac{M_I - M_{II}}{m_{\text{diff.}}} = 0.8$$

Bei  $20^\circ \text{C.}$  ist:

$$\frac{M_{II} - M_I}{m_{\text{diff.}}} = 1.8$$

Bei  $0^\circ \text{C.}$  ist:

$$\frac{M_I - M_{II}}{m_{\text{diff.}}} = 0.7$$



# I. Kaffein; II. Kaffein + Aether.

Obige Tabellen zeigen, dass die Mittelwerte ziemlich wenig auseinandergehen und dass ein reeller Unterschied sogar überhaupt nicht besteht. *Also tritt hier nicht nur keine Beschleunigung durch Rotation auf, sondern ebensowenig bemerkt man, dass der Transport der Kaffeinmoleküle durch den Aether verlangsamt wird.*

## Besprechung der Resultate :

Wenn man die hier ermittelten Tatsachen mit BIERBERG'S Ergebnissen vergleicht, so zeigt sich ein grosser Unterschied. BIERBERG experimentierte nur mit anorganischen Salzen und teilt mit, dass die Plasmarotation den Transport  $3.63 \times$  beschleunigt. Um dies zu berechnen, rechnet er die Transportgeschwindigkeit, die bei einfacher Diffusion 3 mm. in 2 Stunden beträgt, zu einem Wert von 20 mm. in 800 Minuten um. Da aber der Weg nicht, wie BIERBERG annimmt, der Zeit proportional ist, sondern der Wurzel der Zeit, wird Diffusion über einen Abstand von 20 mm. erst in  $\pm 5333$  Minuten stattfinden. Bei rotierendem Plasma stellt er einen Transport von 20 mm. in 220 Minuten fest, also ist bei Rotation der Transport nicht 3.63, sondern  $\pm 24 \times$  so schnell.

Es ist mir nicht möglich gewesen, bei rotierendem Plasma einen so schnellen Transport festzustellen wie BIERBERG. Da meine Versuchsanstellung einigermaßen von der seinigen abwich, habe ich mich bemüht, seine Versuche in der von ihm angegebenen Weise zu wiederholen. Das war aber schwer durch die unvollständigen Angaben, wobei u.a. die Temperatur, bei der er arbeitet, manchmal nicht angegeben ist, ebensowenig wie die genaue Aetherkonzentration.

Weder bei Vallisneria, noch bei Blättern von Elodea densa konnte bei  $20^{\circ}$  C. oder  $30^{\circ}$  C. eine Beeinflussung durch Rotation konstatiert werden.

Auch habe ich zweistündige Versuche bei  $42^{\circ}$  C. angestellt, und ermittelte für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  eine Transportgeschwindigkeit von  $\pm 4$  mm. Wegen des ziemlich niedrigen Schmelzpunktes der Vaseline ist Paraffin verwendet worden (Schmelzpunkt  $52^{\circ}$  C.). Der Abstand, den die  $\text{Li}^+$  bei dem Transport zurücklegten, bleibt also immer kleiner als der von BIERBERG festgestellte. Die Ursache davon habe ich noch nicht gefunden. Es wäre denkbar, dass die Temperatur derartig war, dass der Protoplast stark permeabel geworden war und die  $\text{Li}^+$  sich durch Diffusion so schnell fortbewegten. Dieser Abstand ist bei der Anwendung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  allerdings etwas grösser als bei  $\text{LiNO}_3$ , aber das ist ein geringer Unterschied.

Bei Versuchen, wobei  $\text{LiNO}_3$  bei  $45^{\circ}$  C. 18 Stunden diffundieren konnte, (zweite Versuchsanstellung) waren alle Blätter abgestorben. Der Abstand war sowohl mit als auch ohne Narkose  $\pm 21$  mm. Das deutet darauf hin, dass in während des Versuches abgestorbenen Blättern der Transport schneller vor sich geht. Ich werde hierauf noch zurückkommen.

Wir wollen jedoch erst noch ermitteln, welcher Abstand bei einem Transport durch Diffusion in einer Flüssigkeit zurückgelegt werden würde.



Aus den Versuchen von GRAHAM berechnete STEFAN (9), dass 1 mg. NaCl 319 Tage nötig hat um aus einer 10 %-igen Lösung 1 m. durch Wasser zu diffundieren. Dann wird in den ersten 18 Stunden das NaCl also einen Weg von 48 mm. zurücklegen. Hieraus kann für eine 1 %-ige Lösung nach STEFAN (vgl. auch MÜNCH (10)) berechnet werden  $0.61 \times 48 = 29$  mm. Der Wert, den BIERBERG für rotierendes Plasma in 18 Stunden ermittelt hatte, betrug 44 mm., wobei aber eine viel kleinere Menge Salz schon nachgewiesen werden konnte. Der von BIERBERG gefundene Wert bei Rotation bei 45° C. liegt also nicht weit ausser dem Bereich des Diffusionsprozesses.

Die von mir konstatierten Transportgeschwindigkeiten sind viel kleiner, als bei einem reinen Diffusionsprozess zu erwarten wäre. Diffusion wird also in der Pflanze erschwert.

Die leitungsfähige Oberfläche, durch welche Diffusion Platz greifen kann, ist in der Pflanze die Zellwand, das Protoplasma und die Vakuole. In der Vakuole liegt der Widerstand nicht, offenbar ist die geringe Durchlässigkeit des Protoplasmas die Ursache, dass eine Diffusion durch Pflanzengewebe äusserst langsam vor sich geht. Diesen Gedanken legt auch der folgenden Versuch nahe: Bei einem Vallisneriablattstück wurden die Interzellularen mit Wasser injiziert, wodurch der Transport beschleunigt wurde. 1 %  $\text{LiNO}_3$  diffundiert dann bei 30° C. in 18 Stunden 15.5 mm. und bei normalen Blättern 6.29 mm. Auch das oben erwähnte Ergebnis, wobei bei während des Versuches abgestorbenen Blättern bei 45° C. die Diffusion in 18 Stunden 21.6 mm. betrug, stimmt hiermit überein. Der Protoplast ist durch die hohe Temperatur und durch das Absterben permeabel geworden. Bei in heissem Wasser getöteten Blättern war die Diffusion bei 30° C. sogar 35 mm. Diese Versuche bestätigen also die Ergebnisse von BIRCH—HIRSCHFELD (11).

Meine Versuche haben ferner gelehrt, dass Aether den Transport in geringem Masse verlangsamt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses auf einen Einfluss des Aethers auf die Permeabilität zurückzuführen ist, da es bekannt ist, dass letztere durch Aether verringert wird.

Man könnte geneigt sein, den Einfluss des  $\text{CuSO}_4$ , das den Transport um ein geringes beschleunigt, einer Veränderung der Permeabilität zuzuschreiben.

Aus den hier besprochenen Versuchen darf man also die Schlussfolgerung ziehen, dass der Transport von Stoffen (Li salze und Kaffein) durch Vallisneriablätter mit einer Geschwindigkeit vor sich geht, die geringer ist als bei Diffusion durch eine Flüssigkeit. Die Diffusion wird beeinträchtigt, da die Stoffe schwer durch das Protoplasma permeieren.

Rotation des Plasmas ist in den von mir untersuchten Fällen ohne Einfluss.

Aether verlangsamt den Transport in geringem Masse. Das kommt nicht daher, weil die Rotation aufhört, sondern weil die Durchlässigkeit des Protoplasmas geringer wird.

Die Wirkung von  $\text{CuSO}_4$  ist umgekehrt.

Die Temperatur übt einen beschleunigenden Einfluss auf den Diffusionsprozess aus. Als Temperaturkoeffizient ergab sich  $\pm 1.4$ .

Diese Versuche sind in dem Botanischen Laboratorium in Groningen gemacht worden. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. ARISZ meinen aufrichtigen Dank aussprechen für freundliche Förderung und für das unermüdliche Interesse, welches er dieser Untersuchung entgegenbrachte.

#### LITERATUR.

1. DE VRIES, H. Über die Bedeutung der Zirkulation und Rotation des Protoplasma für den Stofftransport in der Pflanze. Bot. Zeitung 1885.
2. BIERBERG, W. Die Bedeutung der Protoplasmarotation für den Stofftransport in den Pflanzen. Flora 99. Band 1909.
3. WENT, F. Wuchsstoff und Wachstum. Recueil d. trav. bot. néerl. 25, 1928.
4. FITTING, H. Untersuchungen über die Auslösung von Protoplasmaströmung. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 64 1925.
5. FITTING, H. Untersuchungen über Chemodinese bei Vallisneria. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 67 1928.
6. AMELINK. Schema voor microchemische identificatie van alkaloiden. Dissertatie Utrecht 1928.
7. ROMIJN, C. Über den Einfluss der Temperatur auf die Protoplasmaströmung bei Nitella flexilis. Proc. K. Acad. v. Wetensch. Amsterdam, Vol. 34, N<sup>o</sup>. 2.
8. LAMBERS, M. H. R. Temperatuur en protoplasmaströming. Diss. Utrecht 1926.
9. STEFAN, J. Sitzungsber. d. K. Wiener Akad. 1879, Bd. 79, II. Abt.
10. MÜNCH, E. Die Stoffbewegungen in der Pflanze. Jena 1930.
11. BIRCH-HIRSCHFELD, L. Untersuchungen über die Ausbreitungsgeschwindigkeit gelöster Stoffe in der Pflanze. Jahrb. f. wiss. Bot. 1920, Bd. 59.

## ERRATA.

Page 678 line 12 and line 11 from below read:

$$p_1 = \frac{1}{5}x; p_2 = \frac{1}{50}x^5 - \frac{7}{90}x^2 - \frac{9}{35}c_1; p_3 = \frac{124}{10500}x^6 + \frac{2957}{28350}x^3 - \frac{9}{175}c_1x.$$

$$q_1 = -\frac{1}{5}x^2; q_2 = -\frac{3}{35}x^3 - \frac{9}{35}; q_3 = -\frac{1}{750}x^7 - \frac{871}{28350}x^4 + \frac{9}{175}c_1x^2 - \frac{2957}{14175}x.$$

Page 679 line 2 from the top read:

$$a_3 = -\frac{17414}{141750}a^4 - \frac{3686}{14175}a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Page 679 Table read:

$n$	$y_n$	$\sqrt{2n+1}-y_n$	2 Gl. $-y_n$	3 Gl. $-y_n$	4 Gl. $-y_n$	5 Gl. $-y_n$
1	0	1.732051	0.186693	0.048832	0.016363	+ 0.002303
4	1.650680	1.349320	0.062609	0.007421	0.001172	- 0.000129
12	3.889725	1.110275	0.025021	0.001465	0.000115	- 0.000027
32	7.125815	0.936443	0.010959	0.000335	0.000013	- 0.000004
73	11.3110809	0.8132748	0.0054790	0.0000970	0.0000024	- 0.0000007